UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH

11

LUDOMIR TOKARZEWSKI

CHEMIA, TECHNOLOGIA I PREPARATYKA PODSTAWOWYCH ORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW TLENU

TOM I

Alkohole, Fenole, Etery, Aldehydy, Ketony, Chinony,
Hydroksyaldehydy i hydroksyketony
Nadtlenki, Heterocykle tlenowe

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU ŚLĄSKIEGO

KATOWICE 1970

REDAKTOR NACZELNY
WYDAWNICTW UNIWERSYTETU ŚLĄSKIEGO
Kazimierz Popiołek

SEKRETARZ REDAKCJI
Adam Jarosz

Wydawca
UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH, Ul. BANKOWA 12

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Nakł. 1000+25 Ark wyd. 21 Ark. druk. 29⅞ Papier offsetowy kl. V, 80x100, 70 g
Zam. 1252 Podpisano do druku 9. 6. 1970 30. 12. 1969 O-022 Cena zł 26,—

Str.

Cholesterol 114
Alkohol benzylowy 116
Alkohol fenyloetylowy 118
Alkohol fenylopropylowy 120
Glikol etylenowy 120
Glikol butylenowy-1,3 124
Glikol butylenowy-1,4 125
Glikol etylenowy-2,3 126
2-Butinodiol-1,4 127
Chinit 130
Gliceryna 130
Pentaerytryt 141
Sorbit 143

FENOLE 145

PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH FENOLI

Fenol 156
Krezole 169
Ksylenole 173
Tymol 174
2,4-Dwuchlorofenol 176
2,4,6-Trójchlorofenol 177
Pięciochlorofenol 178
Dwunitrofenol 180
Kwas pikrynowy 181
Pirokatechina 185
Rezorcyna 188
Hydrochinon 191
[redacted]-Naftol 194

Str.

β-Naftol 195

1,5-Dwuhydroksynaftalen 197

1,8-Dwuhydroksynaftalen 198

4,4-Dwufenol 198

β,β-Dwunaftol 199

Dian 200

Pirogalol 202

Floroglucyna 203

Sześciohydroksybenzen 206

Alizaryna 208

Antragalol 210

ETERY 212

PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH ETERÓW I TLENKÓW

Eter etylowy 217

Eter α,α-dwuchlorodwuetylowy 222

Eter β,β-dwuchlorodwuetylowy 223

Anizol 224

Gwajakol 226

Eugenol 227

Eter dwufenylowy 228

Nerolina 230

Tlenek etylenu 230

Tlenek propylenu 236

Dioksan 237

Glikozydy 238

ALDEHYDY 244

PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH ALDEHYDÓW

Aldehyd mrówkowy 258

Str.

Aldehyd octowy 267
Chloral 278
Akroleina 280
Aldehyd krotonowy 285
Cytral 287
Cytronelal 289
Glioksal 290
Furfurol 292
Aldehyd fenylooctowy 296
Aldehyd benzoesowy 296
Aldehyd orto-hydroksybenzoesowy 300
Aldehyd para-hydroksybenzoesowy 301
Aldehyd meta-hydroksybenzoesowy 302
Wanilina 303

ACETALE 306
KETONY 309
PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH KETONÓW
Aceton 321
Metyloetyloketon 329
Keten 330
Dwuketen 333
Metyloheptenon 335
Tlenek mezytylu 337
Foron 339
Cykloheksanon 341
Izoforon 344
Jonon 346
5,5'-Dwumetylo-1,3-cykloheksanodion 347

Str.

Kamfora 349
Acetofenon 356
Benzylidenoaceton 359
Benzofenon 360

CHINONY 362
PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH CHINONÓW
Benzochinon 368
Chloranil 369
1,4-Naftochinon 371
Antrachinon 372

HYDROKSYALDEHYDY I HYDROKSYKETONY
Aldol 379
Benzoina 381

WĘGLOWODANY 384
WAŻNIEJSZE WĘGLOWODANY
Fruktoza 403
Sorboza 404
Glukoza 405
Sacharoza 409
Laktoza 432
Skrobia 434
Dekstryny 439
Celuloza 441

NADTLENKI ORGANICZNE 451
PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH NADTLENKÓW
Nadtlenek benzoilu 451
Nadtlenek III-rzędowego butylu 452
Wodoronadtlenek kumenu 453

Str.

ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE ZAWIERAJĄCE W PIERŚCIENIU TIEN

Furan 457
Czterowodorofuran 459
Tlenek dwufenylenowy 460
γ-Piron 460
Chromon 462
Ksanton 462
Flawon 463

SKOROWIDZ NAZW 467

LITERATURA 477

UTLENIANIE

Stanowi odwrotność procesu redukcji i z fizyko-chemicznego punktu widzenia polega na powiększaniu elektrododatniego naboju atomu czy kompleksu atomów, w wyniku utraty określonej ilości elektronów. W chemii nieorganicznej przez utlenianie rozumiemy podwyższenie wartościowości, związane z oddaniem elektronów, np. $Fe^{\circ\circ} - e \rightarrow Fe^{\circ\circ\circ}$

W chemii organicznej przez proces utleniania rozumiemy ogólnie zwiększenie procentowej zawartości tlenu w drobinie danego związku lub grupie atomów, co odbywać się może albo przez częściowe odwodornienie cząsteczki (np. utlenianie alkoholi do aldehydów, alkoholi drugorzędowych do ketonów), albo też przez przyłączenie atomów tlenu (np. utlenianie aldehydów do kwasów, procesy spalania i in.).

Utlenianie dokonane być może za pomocą różnych środków, o różnym potencjale oksydacyjnym. Działanie danego środka utleniającego zależy od całego szeregu warunków i parametrów (temperatura, stężenie, charakter substratów, odczyn ośrodka etc). Zależnie od rodzaju zastosowanego środka utleniającego i warunków przeprowadzenia operacji utleniania uzyskać można różne produkty utleniania.

Spośród stosowanych środków utleniających wymienić należy następujące:

N a d m a n g a n i a n p o t a s u - należy do bardzo popularnych środków utleniających, zarówno w analizie nie-

organicznej, jak i w procesach organicznych. Utlenianie za pomocą nadmanganianu odbywać się może w ośrodku obojętnym, zasadowym lub kwaśnym. W ośrodku obojętnym i zasadowym nadmanganian przy utlenianiu reaguje według schematu:

$$2\ KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 2\ MnO_2 + 2\ KOH + 3/2\ O_2$$

Nadmanganian stosuje się w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych. Utlenianie w ośrodku obojętnym stosowane jest stosunkowo rzadko, np. do przeprowadzania olefin w glikole i in. Dla utrzymania środowiska obojętnego wytwarzający się wodorotlenek potasu zobojętnia się, wprowadzając do układu CO_2 lub związki dające trudno rozpuszczalne i słabo zasadowe wodorotlenki (np. sole magnezu, glinu i in.). Przy pracy w odczynie alkalicznym środowisko stwarzane jest przez wydzielający się wodorotlenek potasowy. Nadmanganian w ośrodku alkalicznym stosowany jest do utleniania alkoholi pierwszorzędowych i aldehydów do kwasów karbonowych (np. otrzymywanie kwasu masłowego z alkoholu butylowego oraz utlenianie ketonów alifatyczno-aromatycznych do α-ketonokwasów, (np. utlenianie acetofenonu do kwasu benzoilomrówkowego).

W ośrodku kwaśnym nadmanganian reaguje w obecności ciał redukujących w myśl schematu:

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O + \frac{5}{2}\ O_2$$

Nadmanganian w środowisku kwaśnym używany jest przeważnie w analizie nieorganicznej. W chemii organicznej kwaśne odczyny $KMnO_4$ stosowane są tylko w szczególnych przypadkach.

P o d c h l o r y n y sodu lub wapnia - używane są w środowisku alkalicznym. Należą do najsilniejszych środków utleniających. Reagują według schematu: $NaOCl \longrightarrow NaCl + 1/2\ O_2$. Podchloryny zdolne są do przeprowadzenia daleko idącego utlenienia szeregu połączeń, np. utleniają naftalen do kwasu ftalowego, toluen do kwasu benzoesowego, aldehydy do kwasów, oksymy do nitropochodnych i in.

C h l o r a n y sodu lub potasu w rozczynach obojętnych lub częściej kwaśnych. W ośrodkach kwaśnych chlorany reagują w myśl schematu:

$$3\ KClO_3 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ KHSO_4 + KClO_4 + H_2O + 2\ ClO_2$$
$$2\ ClO_2 \longrightarrow Cl_2 + 2\ O_2$$

Chlorany stosowane są np. do utleniania węglowodorów aromatycznych o skondensowanych pierścieniach do chinonów (przy użyciu ich można z antracenu uzyskać antrachinon z wydajnością ok. 90%), utleniania niektórych węglowodorów do kwasów karbonowych (np. utlenianie trotylu do kwasu trójnitrobenzoesowego) i in.

M i e s z a n i n a c h r o m o w a - stanowi roztwór dwuchromianu sodu (mieszanina Beckmanna) lub potasu (mieszanina Kilianiego) w kwasie siarkowym. Przy utlenianiu mieszaniną chromową chrom ze stopnia szóstego redukuje się na stopień trzeci:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\ H_2O + 3/2\ O_2$$

W czasie utleniania, w miarę ubywania kwasu chromowego, płyn przyjmuje zieloną barwę soli chromu trójwartościowego.

Mieszanina chromowa stosowana bywa do utleniania węglowodorów aromatycznych i amin do odpowiednich chinonów, utleniania pierwszo- i drugorzędowych alkoholi, utleniania bocznych łańcuchów w połączeniach aromatycznych etc.

K w a s a z o t o w y rozcieńczony (10-65%-owy) stosowany jest głównie do otrzymywania kwasów karbonowych z alkoholi i aldehydów alifatycznych. Do reakcji tej nadają się również alkohole i ketony cykloparafinowe, które przy utlenianiu za pomocą HNO_3 dają z rozerwaniem pierścienia kwasy dwukarbonowe.

Kwas azotowy stężony do utleniania nie nadaje się, gdyż działać może nitrująco. Węglowodory aromatyczne pod wpływem HNO_3 ulegać mogą w odpowiednich warunkach albo utlenieniu do chinonów, albo reagują z częściowym rozerwaniem pierścienia (np. naftalen dawać może kwas ftalowy). Za pomocą HNO_3 przeprowadzić też można niekiedy utlenienie bocznych łańcuchów w pierścieniach aromatycznych (np. wspomniane wyżej uzyskiwanie kwasu trójnitrobenzoesowego z trójnitrotoluenu). Kwas azotowy przy utlenianiu reaguje w sposób następujący:

$$2\ HNO_3 \longrightarrow 2\ NO + H_2O + 3/2\ O_2$$

Jak widać, utlenianiu za pomocą HNO_3 towarzyszy obfite wydzielanie się tlenków azotu.

W o d a u t l e n i o n a - znajduje przede wszystkim zastosowanie w analizie nieorganicznej. W chemii organicznej woda utleniona stosowana bywa w ośrodku obojętnym do utleniania wielowodorotlenowych alkoholi do hydroksyaldehydów (np. glikol etylenowy daje aldehyd glikolowy, gliceryna aldehyd glicerynowy). Do reakcji tych stosuje się ok. 20%-ową wodę utle-

nioną wobec $FeSO_4$. W środowisku zasadowym za pomocą wody utlenionej (ok. 3%-owej) można u aromatycznych hydroksyaldehydów wymienić grupę CHO na grupę hydroksylową (np. z aldehydu salicylowego uzyskać można pirokatechinę).

Wreszcie woda utleniona (perhydrol) w środowisku kwaśnym umożliwia przeprowadzenie olefin w odnośne glikole, węglowodory aromatyczne w chinony i in.

Oprócz opisanych, do procesów utleniania stosuje się cały szereg innych środków, z których wymienić należy: bezwodnik siarkowy, PbO_2, SeO_2, Ag_2O, kwas Caro H_2SO_5, ozon, kwas nadoctowy i nadftalowy etc.

Wszystkie te środki z wyjątkiem wymienionych poprzednio znajdują raczej tylko pomniejsze zastosowanie w pracach laboratoryjnych lub zupełnie wyjątkowych operacjach technologicznych.

Największą rolę w technice odgrywają procesy utleniania za pomocą tlenu czystego lub tlenu powietrza. Reakcje te w większości wypadków noszą cechy procesów katalitycznych i stanowią główny kierunek rozwojowy współczesnych metod technologicznych. Utlenianie tlenem powietrza należy do procesów o kapitalnym znaczeniu praktycznym.

Ogólnie procesy utleniania da się sklasyfikować jak następuje (wg B.H. Dołgowa):

a) Utlenianie całkowite

b) Utlenianie niecałkowite

c) Utleniania destruktywne

d) Samoutlenianie

Kolejno rozpatrzymy poszczególne typy tych procesów.

a) U t l e n i a n i e c a ł k o w i t e - przebiega zazwyczaj z dużymi prędkościami i nosi nazwę spalania. Reakcji spalania towarzyszy wydzielanie się bardzo znacznych ilości ciepła, co wywołuje podniesienie temperatury układu do 1000-2000°C, a niekiedy jeszcze wyżej, przy czym produktami reakcji są mieszaniny tlenków: CO_2, H_2O, SO_2, NO_2 i in.

Nie będziemy w tym miejscu rozpatrywać praktyki procesów spalania i zagadnień z nią związanych, jak obliczanie wartości opałowych, strat cieplnych, sporządzanie bilansów energetycznych itp. Są to zagadnienia odrębne. Tutaj naświetlimy jedynie niektóre teoretyczne problemy procesów utleniania całkowitego, które w pierwszym rzędzie posiadają znaczenie dla działu energetyki.

Spalanie substancji organicznych zachodzi w ogromnej większości wypadków w fazie gazowej, co objawia się w postaci płomienia, który stanowi rozżarzoną mieszaninę spalających się gazów.

Spalanie się paliwa ciekłego polega na tym, że część paliwa wskutek lokalnego podwyższenia temperatury zamienia się w parę, przy czym pary te spalają się w atmosferze doprowadzonego powietrza lub tlenu. Egzotermiczny charakter reakcji spalania powoduje dalsze odparowywanie nowych ilości cieczy. Przy spalaniu paliwa stałego wydzielają się części lotne, czyli proces rozpada się na spalanie powstających gazów i pozostałości stałej. Lotne produkty rozkładu materiału opałowego spalają się w gazie gazowej. Znacznie wolniej od nich spala się pozostałość stała, przy czym reakcja z tlenem zachodzi na granicy fazy stałej i gazowej.

Wiele czynników wywiera katalityczny wpływ na przebieg spalania (np. CuO, Pd, Pt, V_2O_5 i in.). Niekiedy prowadząc mieszaninę palnych gazów z powietrzem przez porowaty i rozżarzony materiał ogniotrwały osiągnąć można takie przyspieszenie spalania, że płomień zanika całkowicie i spalanie odbywa się w porach materiału. W większości wypadków substancje katalityczne są przenośnikami tlenu, gdyż w ich obecności tlen cząsteczkowy przechodzi w atomowy, co ułatwia przebieg reakcji. Od dawna np. znane jest działanie tlenku miedzi jako przenośnika tlenu, co pozwoliło na zastosowanie go choćby do celów analizy elementarnej metodą Liebiga.

Miedź odgrywa rolę pośrednika między tlenem i substancją utlenianą:

$$2\ CuO + C \longrightarrow CO_2 + 2\ Cu$$
$$2\ Cu + O_2 \longrightarrow 2\ CuO$$

Przy spalaniu substancji zawierających np. azot, chlorowce, bardziej celowe i wskazane jest użycie platyny. Dobrym katalizatorem spalania jest również dwutlenek manganu MnO_2, który pozwala nawet na przeprowadzenie spalania w temp. 400-450°C. Wymienić należy ważny w praktyce proces utleniania katalitycznego tlenku węgla do nieszkodliwego CO_2 w obecności hopkalitu (mieszanina 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3, 5% Ag_2O), który stosowany jest powszechnie do wypełniania pochłaniaczy masek gazowych, przeznaczonych do ochrony przed trującym działaniem CO.

Szczególnie silny wpływ katalityczny na procesy utleniania wywiera rozdrobniona platyna lub pallad (np. azbest platynowany

lub palladowany), które już w temp. pokojowej wywołują spalanie się mieszaniny wodoru z tlenem, wodoru z chlorem, wodoru z tlenkami azotu i in. Wskutek wydzielającego się na katalizatorze ciepła cała w końcu mieszanina gazowa doprowadzona być może do wybuchu.

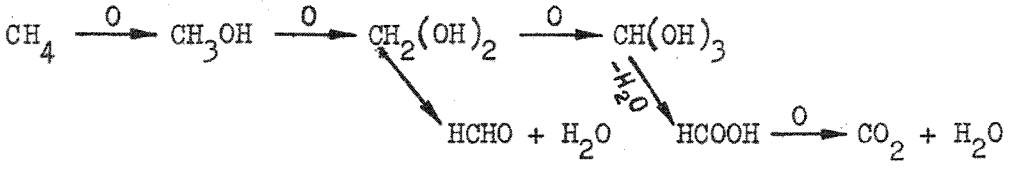
Na powierzchniach katalitycznych temperatura spalania bezpłomieniowego jest tym wyższa, im bardziej dana powierzchnia jest porowata i im silniejsza jest zdolność adsorbowania przez nią gazów. Wysokie temperatury, które wywiązane być mogą na powierzchniach katalitycznych zawdzięcza się zlokalizowanemu sposobowi spalania. Zjawiska te zostały wykorzystane w dziale oświetlenia gazowego (np. siatki gazowo-żarowe Auera).

W związku z rozwojem motoryzacji zagadnienie spalania węglowodorów nabrało szczególnie dużego znaczenia. Proces spalania węglowodorów ująć można w ogólny schemat:

$$C_nH_m + (2n + \frac{m}{2})\,O \longrightarrow n\,CO_2 + \frac{m}{2}\,H_2O$$

Równanie to nie rzuca światła na mechanizm spalania, które jak stwierdzono, nie jest reakcją prostą, ale przebiega stopniowo, w kilku etapach, których liczba jest proporcjonalna do długości łańcucha węglowodorowego. Egzystuje kilka teorii objaśniających mechanizm spalania. Do najważniejszych należą następujące:

T e o r i a h y d r o k s y l o w a - opierająca się na faktach wykrycia w produktach spalania metanu pewnych ilości aldehydu mrówkowego. Przypuszczano, że utlenianie CH_4 zachodzi stopniowo, przy czym atomy tlenu w czasie spalania włączają się do wiązań C-H, tworząc grupy hydroksylowe:



Jakkolwiek teoria hydroksylowa częściowo potwierdzona została przez doświadczenie, jednakowoż nie tłumaczy ona niektórych faktów, jak np. istnienie okresu indukcji (tj. czasu, po upływie którego zaczyna się dopiero właściwa reakcja), powstawanie nadtlenków, brak alkoholi w produktach utleniania, chociaż alkohole są znacznie trwalsze niż aldehydy.

T e o r i a n a d t l e n k o w a - opierająca się na hipotezie, że cząsteczki tlenu przechodzą najpierw w stan aktywny (O:O ⟶ -O-O-), a następnie wytwarzają przejściowo nietrwałe nadtlenki (RCH_2OOH), które ulegając rozkładowi przechodzą z wydzielaniem wody w aldehydy:

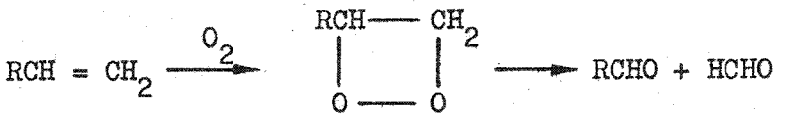
$$RCH_2OOH \longrightarrow RCHO + H_2O$$

Tworzenie się nadtlenków odbywa się we wspomnianym wyżej okresie indukcyjnym, po którym następuje już bardzo szybkie spalanie. Nadtlenki mają wybuchowe własności i dlatego w niektórych wypadkach spalanie następuje detonacyjnie.

Obecność nadtlenków, które tworzyć się mogą pod wpływem tlenu nawet na zimno w okresie dłuższego magazynowania węglowodorów, da się stwierdzić np. przy użyciu zakwaszonego roztworu KJ z dodatkiem skrobii, który to roztwór niebieszczeje pod wpływem nadtlenków wskutek wydzielania się wolnego jodu:

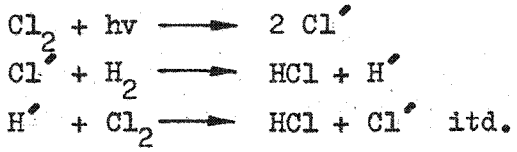
$$2\ HJ + RCH_2OOH \longrightarrow H_2O + J_2 + RCH_2OH$$

W wypadku węglowodorów nienasyconych, nadtlenki powstają w miejscu podwójnego wiązania:



T e o r i a m e c h a n i z m ó w ł a ń c u c h o w y c h - opiera się na badaniu kinetyki zagadnienia. W wyniku aktywacji cząsteczek, np. pod wpływem czynników termicznych, nie następuje równomierne rozłożenie się energii cieplnej na wszystkie cząsteczki układu, ale energia ta przekazana zostaje tylko pewnej liczbie cząsteczek, co powoduje powstawanie łańcuchów reagujących. Skutkiem tego reakcja powtarzana być może wielokrotnie, pod wpływem niedużego początkowego impulsu energetycznego.

Przykładów takich reakcji łańcuchowych jest wiele, np. reakcja wodoru z tlenem, wodoru z chlorem i in.:



W jednym łańcuchu reakcyjnym przereagowuje około 1 000 000 cząsteczek. Reakcja łańcuchowa ulec może przerwaniu z różnych przyczyn, jak urwanie się łańcucha na ścianach naczynia, zerwanie łańcucha w wyniku zetknięcia się w przestrzeni z cząsteczkami antykatalizatora (np. w wypadku paliw motorowych - czteroetylek ołowiu). Z narastaniem szybkości reakcji egzotermicznej wzrasta ilość aktywnych cząsteczek, co powoduje w wypadku niedostatecznego promieniowania ciepła na zewnątrz, że reakcja staje się wybuchowa.

Szybkość spalania się różnych węglowodorów jest różna, w zależności od ich budowy chemicznej. Fakt ten ma duże znaczenie dla wartości danej substancji jako paliwa motorowego. Węglowodory pod względem szybkości spalania można uszeregować następująco: parafiny > olefiny > dwuolefiny > nafteny > węglowodory aromatyczne > izoparafiny > węglowodory aromatyczne skondensowane.

b) U t l e n i a n i e n i e c a ł k o w i t e - ma w pierwszym rzędzie kolosalne znaczenie dla technologii organicznej, zarówno w pracach badawczych jak i praktyce przemysłowej.

W zależności od utlenianej substancji stosuje się różne środki utleniające. Wiele spośród tych metod opiera się na użyciu tlenu powietrza jako czynnika utleniającego. Jednym z prostych przykładów niecałkowitego utleniania tlenem powietrza jest częściowe spalanie metanu, które interesowało szereg badaczy ze względu na możliwość otrzymania metanolu w myśl reakcji:

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3OH + 31\ kcal$$

Powstający metanol utleniany jest jednak w dalszym ciągu:

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O + 40{,}5\ kcal$$
$$HCHO + 1/2\ O_2 \longrightarrow HCOOH + 40{,}4\ kcal$$
$$HCOOH + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 52{,}4\ kcal$$

Jak wynika z przytoczonych równań, proces utleniania metanu wymaga na początku znacznej energii aktywacji, a dalej przebiega ze wzrastającym efektem termicznym i dlatego nie można zatrzymać reakcji na etapach pośrednich.

Lepsze rezultaty uzyskać można stosując ubogie w tlen mieszanki ($CH_4 : O_2 = 10:1$) i prowadząc reakcję pod ciśnieniem, jako że reakcja prowadząca do metanolu związana jest z maksymalną kontrakcją objętości. Mała wydajność procesu zmusza do recyrkulacji mieszanki reakcyjnej. Jedna z fabryk według danych literaturowych pracowała na tej zasadzie, że gaz ziemny z dodatkiem tlenu sprężano do ok. 20 at i recyrkulowano w temp. 430-480°C nad katalizatorem w postaci $AlPO_4$, zawierającym odpowiednie aktywatory. Wykroplony produkt zawierał 34-36% metanolu, obok 20-23% aldehydu mrówkowego, 5-6% acetonu oraz małych ilości alkoholi wyższych, ketonów, aldehydów i wody. Produkty rozdzielano na drodze frakcjonowanej destylacji. Procesy te jednak jak dotąd nie przyjęły się w większej skali z powodu różnych trudności.

Większe znaczenie ma częściowe utlenianie olefin, np. utlenianie etylenu do tlenku etylenu:

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + 26\ \text{kcal}$$

Reakcji tej towarzyszy druga, niepożądana reakcja całkowitego spalania etylenu: $C_2H_4 + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$. Proces otrzymywania tlenku etylenu przez częściowe spalanie etylenu prowadzony jest w technice w temp. ok. 250°C, wobec katalizatora srebrowego. Wydajność tlenku etylenu ok. 60% teorii.

Na szeroką skalę częściowe utlenianie stosowane jest przy otrzymywaniu aldehydu mrówkowego z metanolu:

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O + 40{,}5\ \text{kcal}$$

Egzotermiczność procesu wystarcza dla podtrzymania reakcji, bez konieczności ogrzewania reaktora w czasie pracy. Kontakt podgrzewany jest tylko początkowo dla zainicjowania reakcji. Do procesu utleniania metanolu stosowane są przeważnie katalizatory miedziowe i srebrowe.

Przy utlenianiu powietrzem wyższych alkoholi wydajności odnośnych aldehydów obniżają się ze zwiększaniem ciężaru cząsteczkowego alkoholi, wskutek rozkładu wyższych aldehydów w ostrych warunkach termicznych: $RCHO \longrightarrow RH + CO$.

Alkohole drugorzędowe przy utlenianiu powietrzem wobec miedzi ulegają łatwo przemianie w ketony. Na tej zasadzie z alkoholu izopropylowego otrzymać można z wydajnością do 85% aceton.

Wiele aldehydów już samorzutnie w czasie przechowywania ulega utlenieniu do kwasów:

$$RCHO + O_2 \longrightarrow RCOOOH$$
$$RCOOOH + RCHO \longrightarrow 2\ RCOOH$$

Reakcja ta wykorzystywana jest w technice do otrzymywania kwasu i bezwodnika octowego. Podczas przedmuchiwania powietrza lub tlenu w reaktorze kolumnowym aldehyd octowy ulega najpierw utlenieniu do kwasu nadoctowego, który reagując następnie z nową cząsteczką aldehydu daje kwas octowy. Kwas nadoctowy jest związkiem bardzo wybuchowym i spowodować może eksplozję przy stężeniu powyżej 1%. Z tych względów tak dobiera się termiczne warunki reakcji, by nie dopuścić do niebezpiecznego wzrostu jego koncentracji. Proces utleniania aldehydu octowego prowadzi się w temp. ok. $50^{\circ}C$, wobec katalizatora w postaci octanu manganu lub mieszaniny octanów kobaltu i miedzi.

Procesy utleniania związków aromatycznych bez rozrywania pierścienia mają duże znaczenie dla chemii barwników. Jedną

z najprostszych reakcji w tej dziedzinie jest utlenianie benzenu do fenolu: $C_6H_6 + O \longrightarrow C_6H_5OH$. Pewne, choć niewielkie ilości fenolu otrzymać można przedmuchując powietrze przez wrzący benzen, zawierający $AlCl_3$.
Według innych koncepcji benzen utlenia się powietrzem z zawartością 1% NO_2, w temp. 700°C.

Zagadnienie przemiany benzenu w fenol za pomocą utleniania częściowo rozwiązano w roku 1931, sprowadzając proces do dwóch kolejnych reakcji:

$$C_6H_5 + HCl + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$
$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

Proces wymaga jednak specjalnej, drogiej aparatury, odpornej na korodujące działanie chlorowodoru, przy czym szczegóły procesu nie są jeszcze dostatecznie dobrze poznane.

Łatwiej przebiega utlenianie benzenu do chinonu. Np. chinon uzyskać można z benzenu przez utlenianie go nadsiarczanem potasu, wobec $AgNO_3$ jako katalizatora.

Ciekawy przypadek stanowi utlenianie etylobenzenu tlenem powietrza do acetofenonu, w temp. 150°C, wobec Cr_2O_3.

Do typu reakcji niecałkowitego utleniania należą wspomniane na początku przykłady utleniania alkoholu butylowego za pomocą nadmanganianu potasu do kwasu masłowego:

$$3\ C_4H_9OH + 4\ KMnO_4 \longrightarrow 3\ CH_3CH_2CH_2COOK + 4\ MnO_2 + KOH + 4\ H_2O$$

utlenianie mieszaniną chromową alkoholu etylowego do aldehydu octowego, aniliny do czerni anilinowej i chinonu, kamfenu do kamfory, antracenu do antrachinonu:

$$C_{14}H_{10} + K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_{14}H_8O_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 5\ H_2O$$

Utlenianie np. antracenu do antrachinonu przeprowadzić też można tlenem powietrza, przedmuchując je przez roztwór antracenu w lodowatym kwasie octowym, zawierającym azotyny jako przenośniki tlenu. Utlenianie to da się też wykonać w fazie parowej, nad katalizatorem w postaci wanadynianu srebra patrz: antrachinon).

Wreszcie wspomnieć należy o elektrolitycznym, anodowym utlenianiu szeregu połączeń (np. anodowe utlenianie benzenu do benzochinonu).

Do grupy reakcji częściowego utleniania należą też reakcje uwadniania utleniającego, które zwano reakcjami hydroksylowania. Reakcje te polegają na przedmuchiwaniu powietrza przez wodną emulsję węglowodorów olefinowych, w obecności zawiesiny katalizatorów (np. OsO_4, V_2O_5, CrO_3). Reakcje te wymagają dla swego przebiegu dość długiego czasu. Często przeprowadzane są w obecności wody utlenionej. W efekcie końcowym z dość różnymi wydajnościami powstają dwuhydroksyzwiązki.

c) U t l e n i a n i e d e s t r u k t y w n e - dostarcza przykładów zarówno w dziedzinie technologii nieorganicznej jak i organicznej.

Do najbardziej typowych procesów destruktywnego utleniania w technologii należy reakcja utleniania metanu parą wodną w celu otrzymania gazu syntezowego dla procesu Fischera-Tropscha i procesów pokrewnych. Reakcja ta przebiegająca według schematu:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\ H_2 - 49\ kcal$$

- nosi też nazwę konwersji metanu i jest przeprowadzana w obecności katalizatora niklowego, w temp. ok. 800°C. Katalizator uformowany jest z cementem w postaci pierścieni Rashiga, przy czym domieszki Al_2O_3 i MgO działają jako aktywatory. Aktywniejszymi, aczkolwiek znacznie kosztowniejszymi, są katalizatory kobaltowe. Konwersja metanu przeprowadzana być też może za pomocą dwutlenku węgla:

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2\ CO + 2\ H_2 - 61\ kcal.$$

Reakcja ta jednak jest jeszcze bardziej endotermiczna od poprzedniej i wymaga stosowania temperatur powyżej 1000°C.

Proces destruktywnego utleniania metanu przeprowadzony być może bezpośrednio za pomocą tlenu, pod ciśnieniem ok. 20 at, wobec katalizatora niklowego lub niklowo-molibdenowego, dostarczając od razu mieszanki do syntezy Fischera-Tropscha o właściwym składzie (1:2): $CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2 + 8$ kcal (reakcja wykorzystana w procesie "Hydrocol").
Konwersja metanu prowadzona jest w wielu fabrykach na dużą skalę.

Technologia organiczna posługuje się dziś wieloma procesami, które stanowić mogą piękne przykłady katalitycznego, destruktywnego utleniania związków różnych typów. Mechanizm tego utleniania nie jest jeszcze niejednokrotnie dostatecznie poznany i zbadany, na skutek jego złożonego charakteru. Przytoczone poprzednio teorie utleniania nie odtwarzają należycie przebiegu procesów utleniania destruktywnego.

Jednym z typowych przykładów destruktywnego utleniania węglowodorów alifatycznych jest proces utleniania parafiny. Głównym bodźcem do podjęcia tych prób była nadzieja uzyskania jako produktów reakcji kwasów tłuszczowych, nadających się do

syntezy tłuszczów i mydeł, co wobec deficytu tłuszczów naturalnych w wielu państwach stanowiło i stanowi zagadnienie pierwszorzędnej wagi.

Utlenianie parafiny według raportów wielu badaczy zachodzić ma najkorzystniej w temp. ok. 170°C, pod ciśnieniem 20 at, w obecności Na_2CO_3 jako katalizatora. W przemyśle przyjęła się jednak metoda utleniania parafiny w temp. 100-160°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, za pomocą tlenu powietrza, w obecności 1-3% katalizatorów, jak stearynian manganu, cynku, olejany manganu lub kobaltu, naftenianu i in. Proces trwa kilkanaście godzin. Chcąc otrzymać możliwie czyste kwasy tłuszczowe procesu nie prowadzi się do końca, ale przerywa, gdy 30-50% parafiny ulegnie utlenieniu. Przy procesie dalej posuniętym otrzymuje się większą ilość trudnych do rozdzielenia, a mniej wartościowych hydroksykwasów i ich pochodnych. Przy utlenianiu parafiny powstają ubocznie alkohole, aldehydy, laktydy, laktony i in. Według nowszych poglądów podczas utleniania następuje pękanie długich łańcuchów parafinowych w dowolnym miejscu, przy czym powstające rodniki przechodzą w nadtlenki, które ulegają najpierw rozkładowi na aldehyd i alkohol, a te w dalszym ciągu utleniają się do kwasów:

$$RCH_2CH_2R' \longrightarrow RCH_2\cdot + R'CH_2\cdot$$

$$RCH_2\cdot + R'CH_2\cdot + O_2 \longrightarrow RCH_2{-}O{-}O{-}CH_2R'$$

$$RCH_2{-}O{-}O{-}CH_2R' \longrightarrow RCH_2OH + R'CHO$$

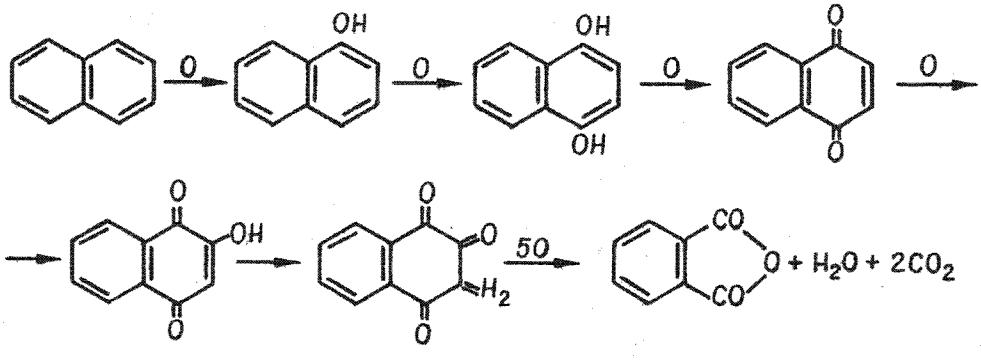
$$R'CHO + O \longrightarrow R'COOH$$

(Przyjmuje się także i nieco inny mechanizm - patrz: kwasy tłuszczowe).

Przy utlenianiu parafiny otrzymuje się mieszaninę kwasów od HCOOH do ok. $C_{24}H_{48}O_2$.

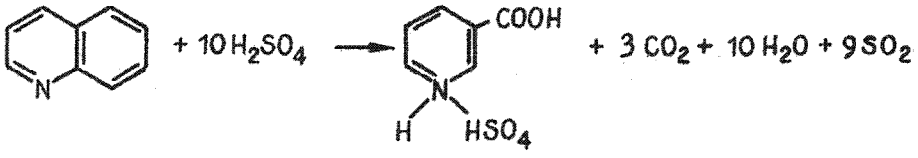
W przemyśle na dużą skalę stosowane jest destruktywne utlenianie związków aromatycznych i cykloparafinowych.
Np. utlenianie benzenu tlenem powietrza w temp. ok. 400°C na katalizatorze w postaci V_2O_5 prowadzi do rozerwania pierścienia, z wytworzeniem bezwodnika maleinowego.Ubocznym produktem reakcji jest chinon.

Bardzo dużym osiągnięciem w technice było opracowanie produkcji bezwodnika ftalowego na drodze katalitycznego utleniania powietrzem par naftalenu, w temp. 400°C, na katalizatorze V_2O_5.
Mechanizm reakcji tłumaczy być może za pomocą schematów:

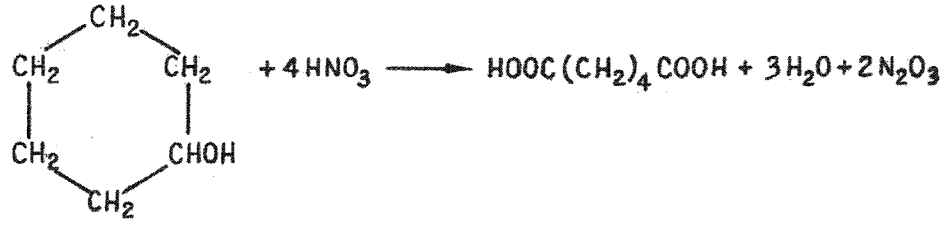


W małych ilościach jako produkty uboczne powstają: kwas benzoesowy, bezwodnik maleinowy, kwas akrylowy i in.

Spośród ciekawszych reakcji utleniania w przypadku związków heterocyklicznych wymienić należy, np. możliwość uzyskiwania kwasu nikotynowego przez utlenianie chinoliny w fazie ciekłej, za pomocą kwasu siarkowego, w obecności odpowiednich czynników aktywujących (np. SeO_2):



Na dużą skalę prowadzona jest w technice reakcja utleniania cykloheksanolu lub cykloheksanonu do kwasu adypinowego, z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego:



W podobny sposób otrzymuje się z cukru kwas szczawiowy:

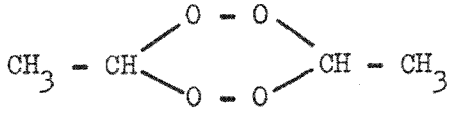
$$C_{12}H_{22}O_{11} + 18\ HNO_3 \longrightarrow 6\ (COOH)_2 + 14\ H_2O + 9\ N_2O_3$$

W przypadku kwasu szczawiowego reakcja nie jest jednak tak prosta jak na schemacie. Ubocznie powstaje CO_2 w wyniku zupełnego utlenienia części cukru.

d) S a m o u t l e n i a n i e (autooksydacja) - stanowi dość rozpowszechnione zjawisko, mające w wielu wypadkach duże znaczenie praktyczne. Autooksydacja następuje pod wpływem tlenu powietrza w normalnej temperaturze. Reakcji tej ulegają różne węglowodory i kwasy nienasycone, aldehydy, aminy, fenole i in. Zjawisko autooksydacji przyspieszane być może w obecności katalitycznie aktywnych substancji (tzw. prooksydatorów), bądź też opóźniane wpływem substancji powstrzymujących tę reakcję (tzw. antyutleniacze lub inhibitory utleniania).

Proces samoutleniania tłumaczy się powstawaniem poprzednio już wspomnianych nadtlenków. Podobnie jak i inne procesy utlenienia, autooksydacja rozpoczyna się dopiero po pewnym okresie indukcji, co wskazuje na jej łańcuchowy charakter. Czynniki katalityczne (nadtlenki) skracają czas indukcji, ułatwiając rozwijanie się łańcuchów.

Zdolność łatwego samoutleniania się wykazują szczególnie dwuolefiny (dieny), występujące dość obficie np. w benzynie krakowej. W wyniku samoutlenienia tych dienów powstają związki smoliste typu wielkocząsteczkowych laktonów. Reakcje te są niepożądane. Mogą one również być przyczyną powstawania związków skądinąd niebezpiecznych. Np. znane jest zjawisko wytwarzania się w zwykłym eterze dwuetylowym produktów samoutleniania, jak nadtlenek dwuhydroksyetylu $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-O-O-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$, który przy ogrzewaniu przechodzi w nietrwały i wybuchowy nadtlenek dwuetylidenu (patrz też: dwuetylowy eter):



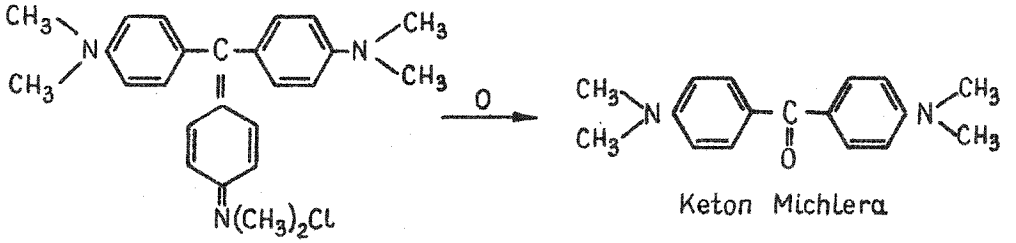
Powstawaniem tych związków tłumaczy się wybuchy, które miały niejednokrotnie miejsce przy destylacjach większych ilości eteru.

Samoutlenianiu ulegają również związki terpenowe. Np. zwykła terpentyna zawierająca pinen, żywo absorbuje tlen ulegając autooksydacji.

Obecność pewnych czynników katalitycznych, jak żywiczany kobaltu, żelaza, manganu, chromu, tak dalece przyspiesza ten pro-

ces, że tkanina nasycona terpentyną w obecności tych prooksydatorów ulega samoczynnie zapaleniu.

Znany jest fakt utleniania się i płowienia (odbarwiania się) szeregu barwników, szczególnie pod wpływem promieni świetlnych. Specjalnie nietrwałe na działanie światła są barwniki trójfenylometanowe. W przypadku tych barwników płowienie ich związane jest z wypieraniem i zastępowaniem pierścieni chinonowych atomami tlenu, np.



fiolet krystaliczny

Keton Michlera

Ze zjawiskami samoutlenienie związany jest proces jełczenia tłuszczów, które nabierają przykrego zapachu i gorzkiego smaku, w wyniku utlenienia prowadzącego do powstawania wolnych aldehydów, ketonów, lotnych kwasów i hydroksykwasów.

Na podobnym zjawisku opierają się ważne technicznie procesy utleniania się silnie nienasyconych olejów, np. oleju lnianego, zawierającego glicerydy kwasu linolowego, linolenowego i in. Oleje schnące utleniając się pochłaniają znaczne ilości tlenu ($>20\%$). Proces biegnie również poprzez stadium nadtlenków i prowadzi do wytwarzania się stałych mas, zwanych ogólnie oksynami, zaś w konkretnym przypadku oleju lnianego linoksynem. W wyniku utlenienia powstają związki o budowie trójwymiarowej, złożone również z układów pierścieniowych. Podać można ewentualnie przybliżone schematy powstawania ok-

syn, choć procesy te nie są jeszcze należycie wyjaśnione. Wysychanie nienasyconych olejów przyspieszane jest silnie w obecności różnych substancji katalitycznych, zwanych suszkami lub sykatywami. Do najczęściej używanych sykatywów należą sole kobaltu, manganu i ołowiu.

Już choćby na podstawie przytoczonej, pobieżnej charakterystyki zorientować się można co do roli, jaką spełniają różnorodne procesy utlenienia zarówno w technologii chemicznej, jak i w życiu codziennym.

ALKOHOLE

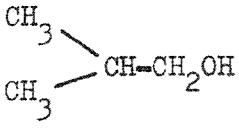
- Syn. alkanole - stanowią połączenia organiczne, wywodzące się z węglowodorów, przez podstawienie jednego lub większej ilości atomów wodoru w łańcuchu alifatycznym lub pierścieniu naftenowym grupami hydroksylowymi OH. Alkohole zawierające w drobinie jedną grupę OH nazywane są alkoholami jednofunkcyjnymi, posiadające dwie grupy OH dwufunkcyjnymi, trzy grupy OH trójfunkcyjnymi itd.

Zależnie od położenia grupy hydroksylowej w drobinie związku, rozróżnia się alkohole I, II i III rzędowe. I tak, jeżeli grupa OH związana jest z grupą $-CH_2-$, wówczas mamy do czynienia z alkoholem I rzędowym, jeśli grupa OH połączona jest z grupą $>CH-$, alkohol nazywany jest II rzędowym, wreszcie gdy hydroksyl znajduje się przy węglu całkowicie pozbawionym wodorów $\geq C-$, mówimy o alkoholu trzeciorzędowym.

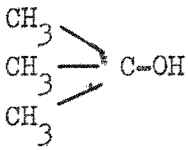
Nazwy wszystkich alkoholi wyprowadzone być mogą z alkoholu metylowego, zwanego też karbinolem, przez podstawienie jego wodorów odpowiednimi rodnikami. Np. alkohol butylowy występować może w czterech odmianach izomerycznych, a to:

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
propylokarbinol, czyli alkohol butylowy normalny, I rzędowy

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH-OH$$
etylometylokarbinol, czyli alkohol izobutylowy II rzędowy



izopropylokarbinol,
czyli alkohol izobutylowy
I rzędowy



trójmetylokarbinol, czyli
alkohol izobutylowy
III rzędowy

Najłatwiej i najszybciej różnym przemianom ulegają alkohole I rzędowe.

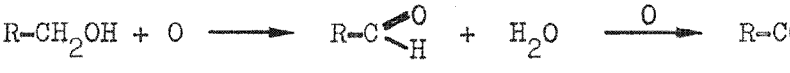
Jednowartościową grupę węglowodorową, łączącą się z wodorotlenem, nazywa się rodnikiem alkilowym lub krótko alkilem, np. CH_3-(metyl), CH_3CH_2-(etyl) itd. Alkil oznacza się ogólnie symbolem R. Alkohole uważać też można za pochodne alkilowe wody, w cząsteczce której atom wodoru zastąpiono alkilem.

Jednowartościowe rodniki powstające z alkoholi po odjęciu atomu wodoru w grupie hydroksylowej noszą nazwę grup alkoksy, np. CH_3O - grupa metoksy, CH_3CH_2O - grupa etoksy, $CH_3CH_2CH_2O$ - grupa propoksy itp.

Alkohole podatne są do szeregu różnych przemian chemicznych:

a) Utlenianie jest dla alkoholi reakcją bardzo charakterystyczną, gdyż jakkolwiek alkohole w zwykłych warunkach są bardzo trwałe i nie zmieniają się pod wpływem tlenu powietrza, to jednak w pewnych warunkach (podwyższona temperatura, obecność katalizatorów), pod wpływem stosownych reagentów alkohole ulegają utlenianiu.

Alkohole I rzędowe przy utlenianiu przechodzą w aldehydy, a dalej w kwasy karboksylowe:

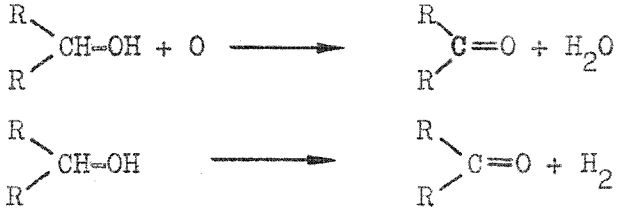


Reakcja przemiany pierwszorzędowych alkoholi w aldehydy dokonana być też może na drodze katalitycznego odwodornienia alkoholi:

$$R\text{-}CH_2OH \longrightarrow RCHO + H_2$$

Reakcje te są niejednokrotnie wykorzystywane w technice, np. przy otrzymywaniu aldehydu mrówkowego z alkoholu metylowego, aldehydu octowego z alkoholu etylowego itp.

Alkohole II rzędowe podczas utleniania lub katalitycznego odwodarniania przechodzą w ketony:



Alkohole III rzędowe tego typu utlenianiu nie ulegają. Przy użyciu bardzo energicznych czynników utleniających ulegają utlenieniu dystruktywnemu, połączonemu ze zniszczeniem drobiny i utworzeniem kwasów karboksylowych o krótszych łańcuchach.

b) Pod wpływem czynników dehydratacyjnych (H_2SO_4, H_3PO_4), w odpowiednich warunkach temperaturowych, alkohole ulegają odwodnieniu z wytworzeniem węglowodorów olefinowych:

$$R\text{-}CH_2CH_2OH \longrightarrow R\text{-}CH=CH_2 + H_2O$$

Reakcja ta wykonana być może wygodnie na drodze katalitycznej, w temp. ok. 360°C, w obecności Al_2O_3 jako katalizatora. Katalityczna dehydratacja alkoholi wykonywana bywa w technice w celu uzyskiwania etylenu z alkoholu etylowego, propylenu z alkoholu propylowego itd.

Alkohole ulegają też w innych warunkach odwadnianiu zewnątrzcząsteczkowemu, które prowadzi do eterów:

$$2\ C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O$$

c) Alkohole pod wpływem metali alkalicznych łatwo wytwarzają w bezwodnym środowisku tzw. alkoholany, tj. produkty podstawienia wodoru grupy hydroksylowej metalem:

$$R\text{-}OH + Na \longrightarrow R\text{-}ONa + \frac{1}{2}\ H_2$$

Jak widać, powstawaniu alkoholanów, zwanych też alkoksylanami, towarzyszy wydzielanie się wodoru, co wykorzystane zostało przy redukcji niektórych związków organicznych (redukcja kwasów karboksylowych w formie estrów do odnośnych alkoholi wg met. Bouveault-Blanca).

Niższe alkohole (metylowy, etylowy) reagują z metalami alkalicznymi bardzo energicznie już na zimno. W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego alkoholu jego reaktywność w stosunku do metali alkalicznych maleje.

Oprócz metali alkalicznych, również metale ziem alkalicznych, a także mało szlachetne metale innych grup (np. glin) zdolne są, choć z pewną trudnością, do wytwarzania alkoholanów, np.:

$$3\ C_2H_5OH + Al \longrightarrow (C_2H_5O)_3Al + 3/2\ H_2$$

Alkoholany są związkami o dużej reaktywności, co wykorzystuje się przy różnych syntezach do wprowadzania grup alkoksy. Alkoholany w stanie suchym są trwałe. Alkoholany glinu pozwalają się nawet destylować pod próżnią.

W obecności wilgoci alkoholany rozkładają się natychmiast z odtworzeniem alkoholu:

$$R\text{-}ONa + H_2O \longrightarrow R\text{-}OH + NaOH$$

d) Alkohole przy ogrzewaniu z kwasami kondenzują się z nimi wytwarzając estry:

$$R\text{-}CH + R'\text{-}COOH \longrightarrow R'\text{-}COOR + H_2O$$

Estry tworzyć też mogą kwasy nieorganiczne, np.:

$$R\text{-}OH + HCl \longrightarrow R\text{-}Cl + H_2O$$

Stąd chlorki, siarczany i tym podobne połączenia uważać musimy za estry kwasów nieorganicznych.

Reakcja estryfikacji jest reakcją odwracalną i stanowi typową ilustrację prawa działania mas.

Estry przy ogrzewaniu z innymi alkoholami (w obecności katalizatorów np. CH_3COONa) mogą częściowo wymieniać rodniki alkoholowe, np.:

$$CH_3COOCH_3 + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3OH$$

Reakcja ta nosi nazwę alkoholizy lub przeestryfikowania (transestryfikacji). Podobna wymiana następuje też pomiędzy dwoma estrami.

Estry odgrywają ważną rolę w technice i biologii.

e) Alkohole pod wysokim ciśnieniem rzędu kilkuset atmosfer, w odpowiednio dobranych warunkach temperaturowych, ulegają aminowaniu pod wpływem amoniaku, tworząc aminy pierwszo-, drugo- i trzecio-rzędowe:

$$ROH + NH_3 \longrightarrow R{-}NH_2 + H_2O$$

$$2\ R{-}OH + NH_3 \longrightarrow R{-}NH{-}R + 2H_2O$$

$$3\ R{-}OH + NH_3 \longrightarrow R_3N + 3\ H_2O$$

Alkohole jako takie pod względem chemicznym są całkowicie obojętne. Nie reagują na wskaźniki, nie dysocjują w roztworach wodnych. Pod pewnymi względami przypominać mogą kwasy (np. tworzenie alkoholanów), pod innymi zasady (np. wytwarzanie z kwasami estrów). Estrów jednak nie można z wielu względów uważać za sole. Alkohole nie mogą być traktowane nawet jako słabe kwasy, gdyż alkohole nierozpuszczalne w wodzie, nie rozpuszczają się też nawet w roztworach mocnych zasad (alkaliów).

Wolne alkohole w przyrodzie należą do rzadkości. Alkohole są jednak w przyrodzie rozpowszechnione pod postacią estrów, wchodzących w skład olejków eterycznych, wosków i in.

Alkohole otrzymywane być mogą podług wielu różnych metod:

1. Z estrów organicznych, przez hydrolizę. Estry ogrzewa się z wodą lub lepiej z wodnymi roztworami alkaliów lub kwasów mineralnych.

2. Z chlorowcoalkanów, przez ogrzewanie pod ciśnieniem z wodą lub lepiej z wodnymi roztworami alkaliów. Metoda ta nadaje się jednak raczej tylko do otrzymywania niższych alkoholi, wyższe bowiem chlorowcoalkany przy ogrzewaniu z roztworami wodnymi alkaliów ulegają ubocznej reakcji odszczepienia

składników chlorowcowodorów, która to reakcja prowadzi do powstawania elefin:

$$RCH_2CH_2Cl + NaOH \longrightarrow RCH=CH_2 + NaCl + H_2O$$

Chlorowcoalkany lepiej przez ogrzewanie z octanem sodu przeprowadzać w odpowiedni ester octowy, który następnie hydrolizuje się już w sposób normalny.
Przy przeprowadzeniu chlorowcoalkanów w alkohole można uniknąć ubocznego tworzenia się olefin, przez traktowanie danego chlorowcoalkanu (już na zimno lub przy słabym tylko ogrzewaniu) wodorotlenkiem srebra:

$$RJ + AgOH \longrightarrow ROH + AgJ$$

3. Z kwaśnych estrów siarkowych, przez hydrolizę (ogrzewanie z wodą). Kwaśne estry siarkowe tworzą się łatwo z olefin działaniem stężonego kwasu siarkowego. Metoda ta stosowana jest w przemyśle, specjalnie do otrzymywania drugorzędowych alkoholi z lekkich olefin występujących w różnych gazach (gazy krakowe, gaz koksowniczy i in.):

$$RCH=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\displaystyle OSO_3H}{\overset{\displaystyle |}{R-CH-CH_3}} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{R-CH-CH_3}} + H_2SO_4$$

4. Z amin alifatycznych, przez traktowanie kwasem azotawym (i ogrzewanie):

$$R\text{-}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R\text{-}OH + N_2 + H_2O$$

Reakcji tej towarzyszą procesy uboczne, jak izomeryzacja, stąd też możliwość otrzymywania z tych samych amin alkoholi I i II rzędowych. Czasem w procesie ubocznie powstają olefiny.

5. Z aldehydów i ketonów na drodze redukcji:

$$RCHO + H_2 \longrightarrow RCH_2OH$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CHOH$$

6. Ze związków Grignarda (tj. halogenków alkilomagnezowych) i aldehydów, ketonów lub estrów:

$$RCH_2CHO + R'\text{-}CH_2MgJ \longrightarrow RCH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_2R'}{\underset{|}{CHOMgJ}} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} RCH_2 \\ R'\text{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHOH + MgJOH$$

albo: $$R_2CO + RCH_2MgJ \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \\ OMgJ \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH_2R \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} RCH_2 \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}OH + MgJOH$$

7. Z procesu "Synol".

8. Z procesu "Syntol".

9. Z procesu "Oxo".

10. Z estrów butylowych kwasów tłuszczowych, przez wysokociśnieniową redukcję katalityczną wodorem. Proces wykonuje się w reaktorze kolumnowym, wypełnionym estrami danych kwasów. W ciekłej fazie estrowej zawiesza się sproszkowany katalizator w ilości ok. 3%. Jako katalizator służy chromian miedzi, węglan miedzi lub niklu, bądź mieszanina tlenku miedzi i tlen-

ków chromu. Przez suspensję katalityczną w temp. 300-320°C, pod ciśnieniem ok. 225 at recyrkuluje się wodór o wysokiej czystości (wolny od związków siarki). Proces można ustawić jako ciągły. Do reaktora dozuje się stale estrową suspensję katalityczną, a równocześnie przelewem syfonowym odbiera się gotowy produkt. Miarą postępu reakcji jest pomiar liczby zmydlenia, która leżeć powinna poniżej 1. Odprowadzamy z reaktora produkt poprzez wymienniki ciepła kierowany jest do pras filtracyjnych i reduktorów ciśnienia. Oddzielony katalizator regeneruje się przez ekstrakcję zaokludowanych części oleistych benzyną, po czym poddaje rozpuszczaniu w kwasach i ponownemu wytrącaniu. Wodór recyrkulowany jest za pomocą pomp obiegowych. Surowe alkohole frakcjonuje się na sprawnych kolumnach Metoda nadaje się szczególnie do uzyskiwania wyższych alkoholi szeregu tłuszczowego.

11. Z wolnych kwasów tłuszczowych, przez katalityczną redukcję wodorem. Proces wykonuje się w fazie parowej, w temp. ok. 300°C, pod ciśnieniem 225 at. Reakcję prowadzi się wobec pastylkowanego katalizatora w złożu nieruchomym. Katalizator składa się z homogenicznej (uzyskanej na drodze koprecypitacji) mieszaniny $ZnCO_3$ i $CuCO_3$ lub mieszaniny chromianu miedzi, Cr_2O_3 i ZnO. Katalizator jest w kolumnowym reaktorze ułożony na sitowych półkach. Ogrzane w wymiennikach ciepła i podgrzewaczach kwasy tłuszczowe odparowuje się w dyszach rozbryzgowych w strumieniu ogrzanego do 300°C i sprężonego wodoru. Mieszanina par kwasów tłuszczowych i wodoru przepływa przez warstwę katalizatora w reaktorze, po czym kierowana jest do wymienników ciepła, chłodnic i separatów. Nadmiar wodoru idzie do obiegu, zaś uzyskane alkohole przekazywane są do rektyfikacji w kolumnach frakcjonujących.

Metoda nadaje się do uzyskiwania średnio-cząsteczkowych alkoholi szeregu tłuszczowego. Otrzymywanie wyższych alkoholi jest tu utrudnione z powodu małej lotności wyższych kwasów tłuszczowych.

12. Różnymi metodami specjalnymi (np. na rodze fermentacji).

Według słownictwa genewskiego nazwy alkoholi jednofunkcyjnych wyprowadza się z nazw danych rodników, przez dodanie końcówki "ol", nazwy alkoholi dwufunkcyjnych przez dodanie końcówki "diol", trójfunkcyjnych końcówki "triol" (np. metanol CH_3OH, etanodiol $HO-CH_2CH_2OH$, propanotriol $HO-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2OH$ itd.).

Alkohole niższe są w zwykłych warunkach cieczami. Są na ogół bezbarwne. Mają smak piekący. Działają bakteriobójczo, z nielicznymi wyjątkami (alkohol etylowy) są mniej lub bardziej trujące. Alkohole niższe mieszają się z wodą w każdym stosunku, u wyższych rozpuszczalność w wodzie coraz bardziej maleje.

Cząsteczki alkoholi są silnie zasocjowane, czemu zawdzięcza się, że alkohole mają znacznie wyższe temperatury wrzenia aniżeli np. niezasocjowane etery. Spośród alkoholi izomerycznych najwyższą temperaturę wrzenia mają alkohole pierwszorzędowe, najwyższe temperatury topnienia alkohole trzeciorzędowe. Alkohole wielohydroksylowe (diole, triole) mają smak słodki. Poniżej zestawiono szeregi homologiczne ważniejszych alkoholi:
Alkohole normalne, pierwszorzędowe, szeregu alifatycznego:

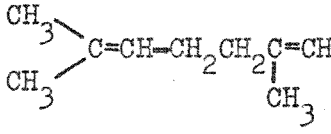
Alkohol				$d_{/20}$
metylowy	CH_3OH	temp.wrz. 64,7°C	temp.topn. -97,5°C	0,7915

Alkohol etylowy	C_2H_5OH	temp.wrz.	78,3°C	temp.topn.	-114,5°C	0,7894
Alkohol propylowy	C_3H_7OH	"	97,0°C	"	-127,0°C	0,8043
Alkohol butylowy	C_4H_9OH	"	118,0°C	"	- 90,0°C	0,8104
Alkohol amylowy	$C_5H_{11}OH$	"	137,0°C	"	- 79,0°C	0,8136
Alkohol heksylowy	$C_6H_{13}OH$	"	156,0°C	"	- 51,5°C	0,8205
Alkohol heptylowy	$C_7H_{15}OH$	"	176,0°C	"	- 34,0°C	0,8219
Alkohol oktylowy	$C_8H_{17}OH$	"	194,0°C	"	- 16,7°C	0,8273
Alkohol nonylowy	$C_9H_{19}OH$	"	212,0°C	"	- 5,0°C	0,8281
Alkohol decylowy	$C_{10}H_{21}OH$	"	229,0°C	"	+ 7,0°C	0,8292
Alkohol undecylowy	$C_{11}H_{23}OH$	"	243,5°C	"	16,0°C	0,8298
Alkohol dodecylowy (laurylowy)	$C_{12}H_{25}OH$	"	257,0°C	"	24,0°C	0,8300
Alkohol tetradecylowy (mirystylowy)	$C_{14}H_{29}OH$	"	165/15	"	38,0°C	
Alkohol heksadecylowy (cetylowy)	$C_{16}H_{33}OH$	"	189,5/15	"	49,5°C	
Alkohol heksakosylowy (cerylowy)	$C_{26}H_{53}OH$	"	300/15	"	78,0°C	
Alkohol untriakontylowy (mirycylowy czyli melisylowy)	$C_{31}H_{63}OH$			"	86,0°C	

Z ważniejszych nienasyconych alkoholi jednofunkcyjnych szeregu tłuszczowego wymienić należy:

Alkohol allilowy $CH_2=CH-CH_2OH$ temp.wrz.97°C d_{20} 0,8524

" propargilowy $CH\equiv C-CH_2OH$ " 115°C " 0,9715

Alkohol geraniowy (geraniol)  temp.topn.-15°C

temp.wrz.230°C

d_{20} 0,8894

Alkohole dwufunkcyjne, zwane też glikolami, mają jak zaznaczono smak słodki i pozbawione są w większości silnie trujących własności alkoholi jednofunkcyjnych. Glikole odgrywają poważną rolę praktyczną. Oto niektóre z nich:

Etanodiol $HO-CH_2CH_2OH$ temp.topn.-11,5°C, temp. wrz. 197,5°C
(glikol etylenowy) d_{20} 1,1131

Dwuetylenoglikol $HO-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH$ temp. wrz. 250°C

1,2-Propanodiol $CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2OH$ temp. wrz. 189°C

1,4-Butanodiol (butylenoglikol) $HO-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ temp. topn. 16°C
temp. wrz. 229°C d_{20} 1,07

1,3 " $HO-CH_2CH_2\underset{OH}{CH}-CH_3$ temp. wrz. 203°C

2,3 " $CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3$ temp. topn. 34,4°C
temp. wrz. 182°C

1,6 Heksanodiol $HO-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ temp.topn.42°C
temp. wrz. 250°C

Z dioli nienasyconych szczególne znaczenie mają:

1,4-Butinodiol $HO-CH_2-C\equiv C-CH_2OH$ temp. topn. 58°C

temp. wrz./$_1$ 105-108°C

Heksadiino-2,4-diol-1,6 $HO-CH_2C\equiv C-C\equiv C-CH_2OH$

Spośród alkoholi trójfunkcyjnych największe znaczenie ma propanotriol, zwany pospolicie gliceryną:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$ temp. topn. 17°C, temp. wrz. 290°C, d_{20} 1,2613

Do alkoholi czterofunkcyjnych należy erytryt

$$HO-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_2OH$$ temp. topn. 119°C

i pentaerytryt $$HO-CH_2-\underset{CH_2OH}{\overset{CH_2OH}{C}}-CH_2OH$$ temp. topn. 253°C

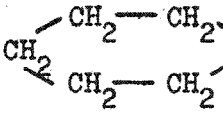
Alkohole pięciofunkcyjne, zwane pentytami, stanowią substancje macierzyste niektórych cukrów. Mają ogólny wzór $C_5H_{12}O_5$ i egzystują w szeregu odmian optycznie czynnych. Do najważniejszych pentytów należą: arabit, adonit, ksylit. Odpowiadają one sumarycznemu wzorowi $CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH$. Pośród pentytów znany jest jeszcze jeden alkohol pięciofunkcyjny, mający jednak o jeden atom węgla w drobinie więcej. Jest to ramnit, w cząsteczce którego wodór skrajnej grupy metylolowej podstawiony jest rodnikiem metylowym

$$CH_3-CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH.$$

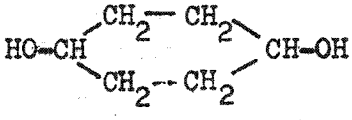
Alkohole sześciofunkcyjne, zwane heksytami, stanowią substancje macierzyste cukrów prostych i złożonych. Z powodu posiadania 4 węgli asymetrycznych występować mogą w szeregu od-

mian optycznie czynnych (8). Do ważniejszych spośród heksytów należą: mannit, sorbit, idyt, talit, dulcyt i allodulcyt.

Z alkoholi cykloparafinowych wymienimy:

Cykloheksanol  temp. topn. 25,5°C

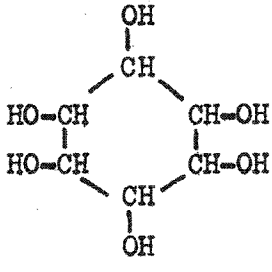
temp. wrz. 160,5°C, d_{30} 0,941

1,4 Cykloheksanodiol 

temp. topn. 102°C (odm. cis.)

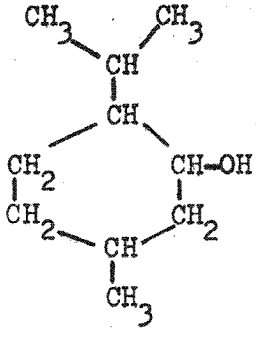
139°C (odm. trans.)

Ważnym alkoholem tej samej grupy jest należący do witamin B inozyt



temp. topn. 225°C

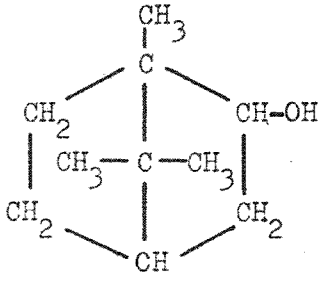
Reprezentantem alkoholi należących do terpenów jednordzeniowych jest mentol



temp. topn. 42,5°C

temp. wrz. 216,5°C

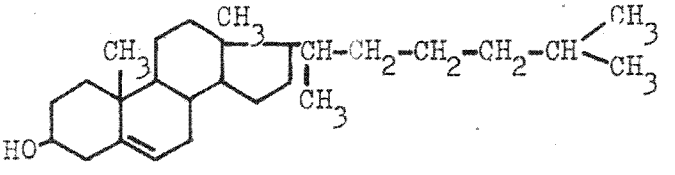
Przedstawicielem alkoholi alicyklicznych, należących do terpenów wielordzeniowych jest borneol



temp. topn. 208°C

temp, wrz. 212°C

Spośród alicyklicznych alkoholi wielopierścieniowych wymienimy cholesterol .

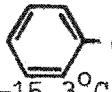


temp. topn. 149°C

temp. wrz. 360°C (w rozkł.)

Pod pojęciem alkoholi aromatycznych rozumie się pochodne, które zawierają grupę hydroksylową umieszczoną w łańcuchu bocznym rdzenia aromatycznego.

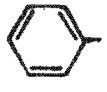
Za przykład alkoholi aromatycznych służyć może:

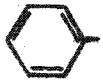
Alkohol benzylowy  CH_2OH

temp.topn.-15,3°C temp.wrz.205°C d_{20} 1,01

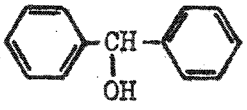
Alkohol fenyloetylowy CH_2CH_2OH

temp. topn. -26°C temp. wrz. 217°C

Alkohol fenylopropylowy  $CH_2CH_2CH_2OH$ temp.wrz. 237°C

Alkohol cynamonowy  $CH=CH-CH_2OH$

temp.topn. 33°C temp. wrz. 257,5°C

Benzhydrol  temp.topn.69°C temp.wrz./20 180°C

Alkohole odgrywają wielką rolę w przyrodzie, życiu codziennym i technice.

WIELKOPRZEMYSŁOWE PROCESY OTRZYMYWANIA ALKOHOLI ALIFATYCZNYCH

Proces "Synol"

Opracowany został w Niemczech w czasie II wojny światowej. Proces miał na celu dostarczanie wyższych, pierwszorzędowych alkoholi alifatycznych i olefin, na drodze syntezy z tlenku węgla i wodoru. Zarówno alkohole jak i olefiny służyć miały w przeważającej mierze jako półprodukty dla innych przemysłów. Sumaryczny przebieg reakcji ująć można przykładowym równaniem

$$17\ CO + 19\ H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + C_6H_{13}OH + 6\ H_2O + 5\ CO_2 + 570\ kcal$$

Przy tworzeniu się homologów zmienia się stosunek substratów wyjściowych. Optymalny skład mieszanki $CO:H_2 = 1:1$.

Syntezę prowadzono na katalizatorze żelazowym, w typie kontaktu do syntezy amoniaku. Katalizator przyrządzono z pyłu żelazowego, pochodzącego z termicznego rozkładu pięciokarbonylku żelaza. Pył ten z dodatkiem 3,5% Al_2O_3 i 0,5% K_2O topiono w atmosferze tlenowej. Następnie stop kruszono na ziarna wielkości 0,5-1 mm, które poddawano redukcji wodorem. Do sposobu redukcji przykładano dużą wagę. Przeprowadzano ją z użyciem bardzo czystego i suchego wodoru, w temp. ok. 450°C, przez okres ok. 50 godzin. Stosowano duże przepływy objętościowe wodoru. Zredukowany katalizator ładowano do pieców kontaktowych, podobnych w konstrukcji do reaktorów stosowanych przy zmodyfikowanej, ciśnieniowej syntezie Fischera-Tropscha.

Ze względu na właściwy bieg reakcji i wydajność alkoholi, syntezę prowadzono w niskiej stosunkowo temperaturze 190-200°C, przy ciśnieniu ok. 25 at. Niższe ciśnienia dają zbyt małe wydajności alkoholi, przy ciśnieniach wyższych odprowadzanie ciepła reakcji nastręcza duże trudności, co powoduje przegrzewanie i szybką dezaktywację kontaktu. Z uwagi na odprowadzanie znacznego ciepła reakcji stosowano duże przepływy mieszanki gazowej, rzędu 3000-4000 l/l katalizatora, godz , co dla pełnego wykorzystania surowca gazowego zmusza do prowadzenia procesu w sposób wielostopniowy lub stosowanie recyrkulacji. W praktyce stosowano układy czterostopniowe i recyrkulację sygazu. Według danych literaturowych uzyskiwano wydajności rzędu 150-170 g/m^3 sygazu. Skład ciekłych produktów był następujący:

benzyna do 200°C	44-60%	w tym	40-50%	alkoholi	i 30-45%	olefin
kogazyna 200-300°C	15-18%	"	ok.55%	"	i 20-30%	"
gacz 300-400°C	10-15%	"	ok.50%	"	i 15-25%	"
frakcja >400°C	ok.15%	"	10-30%	"	i ok.30%	"

Woda pochodząca z reakcji zawierała ok. 25% substancji organicznych, jak niższe alkohole, ketony, aldehydy, kwasy, estry. W olejowych produktach destylacji przeważają alkohole powyżej C_9. Z olefin występują głównie α-olefiny.

Celem rozdziału produktów syntezy traktuje się partię olejową alkaliami w temp. ok. 130°C, co powoduje hydrolizę estrów i zobojętnienie kwasów. Równocześnie polimeryzują reaktywne ketony. Alkohole do C_3 rozpuszczają się w wodzie. Dla wy-

odrębnienia i oddzielenia alkoholi wyższych od towarzyszących im węglowodorów istnieją następujące metody:

1) Ekstrakcja alkoholi wyższych 70-85%-owym roztworem wodnym metanolu. Sposobem tym wyekstrahować można alkohole do C_{12}. Operacja wymaga zastosowania ok. 10-krotnego nadmiaru alkoholu metylowego, licząc na olej.

2) Przez destylację azeotropową z glikolem etylenowym. Azeotropy węglowodorów wrą w niższej temperaturze od azeotropów alkoholi, co pozwala na rozfrakcjonowanie ich w próżniowej kolumnie destylacyjnej.

3) Przez adsorpcję na silika żelu. Alkohole adsorbują się lepiej na silika żelu niż węglowodory. Woda jednak odznacza się dużym ciepłem adsorpcji (najlepiej zwilża silika żel) i dlatego silika żel przed właściwym procesem musi być dokładnie wysuszony. Żel po adsorpcji przemywa się eterem naftowym dla odmycia węglowodorów. Zaadsorbowane alkohole ekstrahuje się z powierzchni adsorbenta metanolem lub etanolem, bądź mieszaniną acetonu i eteru. 100 g żelu adsorbuje ok. 15g alkoholi, wrzących między 170-180°C. Regeneracja żelu polega na przedmuchaniu go azotem lub CO_2 w temp. 150°C, z zastosowaniem dużych szybkości przepływu gazów.

4) Przez estryfikację kwasem borowym. Estry kwasu borowego wykazują duże różnice w temperaturach wrzenia i można je łatwo rozfrakcjonować. Najwyższy alkohol jaki można jeszcze oddzielić od węglowodorów to $C_{22}H_{45}OH$. Estryfikacja odbywa się za pomocą suchego kwasu borowego, w temp. 90°C. Wodę z reakcji usuwa się przez destylację z benzyną. Po przeprowadzeniu rozdziału estry hydrolizuje się.

Olefiny z procesu Synol stanowią np. surowiec dla procesu "Okso" (patrz tamże). Olefiny te wykorzystywano też do produkcji olejów smarowych syntetycznych, typu olejów SS, co polegało na ich polimeryzacji wobec bezwodnego $AlCl_3$.

Alkohole C_3 - C_8 estryfikowane z kwasami tłuszczowymi służą jako rozpuszczalniki. Alkohole C_7-C_{11} estryfikowane z kwasami o równej długości łańcucha (produkowanymi z tychże alkoholi) dają estry używane jako wysokowrzące składniki lakierów. Alkohole C_9-C_{14} stosowane być mogą do produkcji olejów smarowych syntetycznych typu estrowego, detergentów i in. Estryfikację wyższych alkoholi i takichże kwasów przeprowadza się przez ogrzewanie substratów w nierdzewnych aparatach do temp. 150-180°C, z dodatkiem 1% kwasu naftalenosulfonowego lub benzenosulfonowego jako katalizatora. Powstającą w reakcji wodę oddestylowuje się.

Proces "Okso"

Syn. proces hydroformylowania, stanowi proces, którego celem jest otrzymywanie izoalkoholi, używanych następnie do produkcji syntetycznych olejów smarowych typu estrowego, detergentów, rozpuszczalników i in.

Surowcami dla procesu Okso są olefiny pochodzące z procesu Synol lub z krakingu produktów naftowych. Oleje o przeciętnej zawartości 50% olefin poddawano destylacji w celu wydzielenia odpowiednich frakcji o pożądanym ciężarze cząsteczkowym. Frakcję olefinową traktowano następnie mieszaniną wodoru i tlenku węgla w temp. 150°C, pod ciśnieniem 150-210 at. W warunkach takich olefiny przechodzą w odpowiednie aldehydy, któ-

ry następnie w warunkach procesu zostają zredukowane do odnośnych alkoholi:

$$R\text{-}CH=CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow{H_2} R\text{-}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3$$

Jako katalizator reakcji stosowano początkowo standartowy kutalizator kobaltowo-torowy z procesu Fischera-Tropscha, który po zredukowaniu i sproszkowaniu suspendowano w ilości 3-5% w oleju. Reaktor do procesu Okso w postaci wysokiego, stalowego cylindra, wyposażony był w system wężownic ogrzewczo-chłodzących. Mieszankę wodoru i tlenku węgla recyrkulowano w podanych warunkach przez reaktor, przez okres 20-30 minut, w którym to czasie reakcja addycji składników gazu wodnego do wiązań olefinowych oleju dobiegała końca. Następnie suspensję przepompowywano do reaktora bliźniaczego, w którym również pod ciśnieniem 150 at, w temp. 180°C cyrkulowano czysty wodór, w celu redukcji uzyskanych aldehydów do alkoholi. Po ukończeniu redukcji produkt przepuszczano przez filtry ceramiczne. Zatrzymany katalizator zawracano do obiegu.

Istotną rolę w procesie Okso spełnia ośmiokarbonylek dwukobaltu $[Co(CO)_4]_2$ lub hydrokarbonylek kobaltu $HCo(CO)_4$. Obecnie w przemyśle stosuje się różne metody wytwarzania karbonylków, a to:

1) Metodą suspensyjną, polegającą na tym, że kobalt lub jego związki nieorganiczne o dalekoidącym stopniu rozdrobnienia (100-500 μ) zawiesza się w oleju i kieruje od razu do reaktora, w którym przeprowadza się hydroformylowanie. Karbonylki wytwarzają się w czasie recyrkulacji przez układ gazu wodnego.

Często do wytwarzania karbonylków stosuje się osobny reaktor, tzw. katalizer.

2) Metodą triadową, polegającą na osadzaniu kobaltu na pumeksie, którym wypełnia się wieżę reakcyjną. Wypełnienie wieży zrasza się olejem i recyrkuluje przez układ gaz wodny pod ciśnieniem.

3) Metodą solną, polegającą na rozpuszczeniu w oleju organicznych soli kobaltu, jak nafteniany, stearyniany i in., z których łatwo w temp. ok. 150°C, pod ciśnieniem 200-210°C powstają karbonylki kobaltu.

Po zakończeniu reakcji uzyskane alkohole poddaje się dekobaltyzacji, którą wykonuje się jak niżej:

a) Metodą termiczną, we wieży wypełnionej pumeksem, wobec wodoru, w temp. 200°C, pod ciśnieniem ok. 15 at. W podanych warunkach karbonylki rozpuszczone w alkoholach rozkładają się, przy czym kobalt osadza się na ziarnach pumeksu. Zdekobaltyzowany produkt kieruje się do dalszej przeróbki, a reaktor pracuje dalej jako katalizer. Opisany sposób dekobaltyzacji stanowi fragment metody triadowej.

b) Metodą kwasową, polegającą na działaniu kwasami organicznymi lub mieszaniną kwasu siarkowego i wody utlenionej na roztwór karbonylków w produktach procesu. Karbonylki ulegają rozkładowi, a kobalt przechodzi w formę rozpuszczalną w wodzie.

c) Metodą sodową, polegającą na mieszaniu produktów z wodnym roztworem sody. Karbonylki przechodzą bez rozkładu w sole $NaCo(CO)_4$ rozpuszczające się w fazie wodnej. Po oddzieleniu od oleju fazę wodną zadaje się obliczoną ilością kwasu siarkowego i uwolnione karbonylki ekstrahuje z wody olejem kierowanym następnie do reakcji.

Pozbawione kobaltu produkty za pomocą jednej z metod(patrz: proces Synol) rozdzielane są na oleje i 98%-owe alkohole,stanowiące skomplikowaną mieszaninę izomerów (alkoholi pierwszo- i drugorzędowych). Odpadkowe oleje wykorzystuje się jako paliwa dla silników Diesla.

Proces Okso nadaje się również do otrzymywania niższych aldehydów i alkoholi, np. aldehydu lub alkoholu propionowego. Gdy chodzi o otrzymywanie aldehydów, w celu uniknięcia ich częściowej choćby redukcji do alkoholi, dodaje się do układu małych ilości organicznych związków siarki, w obecności których redukcja taka nie następuje.

W procesie Okso oprócz katalizatorów wspomnianych wyżej, proponowano np. dla stadium redukcji aldehydów do alkoholi użycie kontaktów miedziowych, niklowych i kontaktów w postaci siarczku wolframu.

WAŻNIEJSZE ALKOHOLE RÓŻNYCH GRUP

Alkohol metylowy

CH_3OH - nazwa łac.: alcohol methylicus, niem.: Methanol, Holzgeist - syn.: metanol, karbinol, wyskok drzewny. Zaobserwowany został już w r. 1661 przez Boyle'a.

Alkohol metylowy jest bezbarwną cieczą, mieszającą się z wodą, alkoholem etylowym, chloroformem, eterem, w każdym stosunku. Zapach czystego metanolu zbliżony jest do zapachu alkoholu etylowego, choć pod względem natężenia jest słabszy. Temp. wrz. 64,8°C, temp. topn. -96°C, n_D^{20} 1,329, temp. kryt. 242°C, ciśn. kryt. 70 ata, ciepło właść. 0,6 kcal/kg, °C, ciepło parowania 263,4 kcal/kg, ciepło spalania 5401 kcal/kg. Ciężary właściwe wodnych roztworów metanolu przedstawiają się następująco:

Tabela 1

$\%CH_3OH$	$d/_{15^o}$	$\%\ CH_3OH$	$d/_{15^o}$
1	0,998	55	0,909
5	0,991	60	0,898
10	0,983	65	0,887
15	0,976	70	0,875
20	0,969	75	0,863
25	0,962	80	0,851
30	0,954	85	0,838
35	0,946	90	0,824
40	0,938	95	0,810
45	0,929	100	0,796
50	0,919	-	-

Prężności par alkoholu metylowego w zależności od temperatury kształtują się jak niżej:

Tabela 2

Temp. ^{o}C	Prężność w mm Hg
- 20	6,3
0	26,8
20	88,7
40	243,5
60	578,9
80	1238,5
100	2405,1
150	9361,1

Metanol jest silną trucizną i pogląd, jakoby trujące były tylko jego zanieczyszczenia, jest fałszywy. Już po spożyciu 10-30 g CH_3OH występują zaburzenia gastryczne, często ślepota, paraliż i śmierć. Zatrucie metanolem nastąpić też może przez wdychanie jego par. Metanol jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji. Z wodą azeotropów nie tworzy. Otrzymać go można kilkoma metodami:

1) Przez frakcjonowaną destylację wody pogazowej, pochodzącej z suchej destylacji drewna. W wodzie tej znajduje się, zależnie od gatunku użytego do destylacji drzewa i warunków prowadzenia procesu, 1,5-3% alkoholu metylowego, obok ok. 10% kwasu octowego, 0,5% acetonu, pewnych ilości ketonów wyższych (np. metyloetyloketon), estrów, wyższych kwasów etc. Wodę pogazową zobojętnia się wapnem i poddaje odparowaniu. Pozostające w postaci osadu, tzw. wapno szare, kierowane jest do przeróbki na esencję octową lub ewentualnie aceton, uchodzące zaś z aparatu destylacyjnego pary frakcjonują się w kolumnie. Su-

rowy spirytus drzewny poddaje się rektyfikacji, przy czym odbiera się oleje acetonowe służące jako rozpuszczalniki,właściwy metanol (wyskok drzewny) oraz niedogon, zawierający m.in. alkohol allilowy (propenol). Ostatnia ta frakcja używana jest do denaturacji spirytusu, bądź też ewentualnie służy do produkcji alkoholu allilowego. Uzyskanie na drodze zwyczajnej destylacji bezwodnego alkoholu metylowego jest o tyle ułatwione, że jak wspomniano, nie tworzy on z wodą mieszaniny azeotropowej.

Produkcja metanolu z drewna jest nieracjonalna, jeśli weźmie się pod uwagę deficytowość surowca oraz fakt, że z 1 m^3 drewna brzozowego otrzymać można zaledwie 5-6 kg CH_3OH, zaś z 1 m^3 drewna drzew iglastych 2-3 kg. Metanol z drewna traktowany być może jedynie jako produkt uboczny przestarzałego i będącego w zaniku procesu technologicznego.

2) Z chlorku metylu, przez hydrolizę pod ciśnieniem,w temp. ok. 100°C. Chlorek metylu uzyskać można, np. przez chlorowanie metanu. Chlorowanie metanu prowadzi jednak nie tylko do chlorku metylu, ale daje równocześnie chlorek metylenu, chloroform i czterochlorek węgla. Sytuacja taka nastręcza pewne trudności. Istnieje wiele patentów odnośnie sposobów chlorowania metanu. Chlorowanie prowadzi się w temp. 300-500°C,stosując rozcieńczanie gazów reakcyjnych za pomocą azotu. Niektórzy polecają stosowanie katalizatorów, jak $FeCl_3$, $CuCl_2$,$CaCl_2$ i in. Chlorowanie przeprowadzić można za pomocą gazowego chloru,fosgenu, bądź parami $SbCl_5$.

Otrzymywanie metanolu z chlorku metylu nie zyskało większej popularności i nie przyjęło się w technice, głównie ze względów ekonomicznych.

3) Z mieszaniny tlenku węgla i wodoru podług reakcji:

$$CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3OH + 23\ kcal\ (26{,}5\ kcal)$$

Pierwotnie uważano, że synteza ta biegnie poprzez stadium aldehydu mrówkowego, który ulega w dalszym etapie uwodornieniu do metanolu. Ponieważ jednak nie znaleziono w produktach syntezy HCHO, panuje dziś raczej przekonanie, że synteza metanolu jest reakcją trójcząsteczkową. Ponieważ w wyniku reakcji następuje kontrakcja objętości, przeto wyższe ciśnienie sprzyjać musi przebiegowi procesu. Obliczono, że pod ciśnieniem ok. 70 at, w temp. 300°C wydajność metanolu w syntezie powinna być ilościowa. Praktyczne rezultaty jednak różnią się z wielu powodów od obliczonych teoretycznie i dlatego w technice syntezy tego typu prowadzi się pod ciśnieniem 200-300 at, a w wyjątkowych wypadkach nawet do 1000 at. Stosowanie wysokich ciśnień przyspiesza proces oraz eliminuje reakcje uboczne. Przy reakcji tlenku węgla z wodorem konkurować z sobą mogą następujące tendencje:

$$CO + H_2 \longrightarrow HCHO + 2\ kcal$$
$$CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3OH + 23\ kcal$$
$$CO + 3\ H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O + 49\ kcal$$
$$2\ CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_4 + CO_2 + 60\ kcal$$

Spośród wymienionych możliwości największa kontrakcja towarzyszy reakcji tworzenia się metanolu i dlatego też reakcja ta prowadzona pod wysokim ciśnieniem jest dominująca.

W Niemczech synteza metanolu z mieszaniny $CO + H_2$ prowadzona jest już od roku 1923 w Leuna, nie licząc szeregu mniejszych zakładów. W związku z syntezą metanolu zgłoszono szereg patentów (DRP 415 686, EP 540 543, AP 1 625 924, 1 625 926 i in.).

Powodzenie procesu syntezy metanolu zależy od doboru katalizatorów. Jednym z pierwszych zastosowanych do syntezy metanolu katalizatorów był tlenek cynku. Później wprowadzono katalizatory mieszane, z dodatkiem tlenków chromu, które wybitnie zwiększają aktywność ZnO. Do najczęściej używanych katalizatorów cynkowo-chromowych należą kontakty zawierające chromian cynku $ZnCrO_4$, obok znacznego nadmiaru ZnO. Badacze rosyjscy opracowali bardzo aktywny katalizator o składzie:

$$8\ ZnO + Cr_2O_3 + CrO_3$$

Niektórzy polecają aktywowanie kontaktów metanolowych za pomocą Mn_2O_3, Fe_2O_3 i in.

Synteza na katalizatorach cynkowo-chromowych prowadzona jest w temp. ok. 400°C, pod ciśnieniem 300-450 at. Dostarcza ona metanolu, obok pewnej ilości alkoholi wyższych, zwłaszcza jeżeli kontakty są dodatkowo alkalizowane, np. przy użyciu 1-3% K_2O. Synteza metanolu na alkalizowanych katalizatorach cynkowo-chromowych należy do typu procesu "Syntol". Katalizator cynkowo-chromowy otrzymuje się przez strącanie i mieszanie z sobą poszczególnych tlenków. Wykazuje on szereg zalet, jak niewrażliwość na wahania temperatury (przegrzania), minimalną wrażliwość na zatrucia, możliwość łatwej regeneracji. Z 1 objętości katalizatora uzyskać można 1,4-1,5 obj. metanolu/godz. Gaz syntezowy użyty choć może w stosunku stechiometrycznym ($CO:H_2 = 1:2$). Katalizator cynkowo-chromowy odznacza się długim okresem "życia", wynoszącym rok lub więcej. Do wad jego zaliczyć należy stosunkowo wysoką temperaturę pracy. Jego cechą charakterystyczną jest dostarczanie nie czystego metanolu, ale mieszanek syntolowych (ok. 30% alkoholi wyższych) co

może być niejednokrotnie pożądane ze względu na zapotrzebowanie rynku na alkohole wyższe.

Oprócz katalizatora cynkowo-chromowego, znane są i stosowane w przemyśle (choć rzadziej) katalizatory miedziowe, aktywowane cynkiem i glinem. Katalizatory miedziowe należą również do katalizatorów strącanych. Otrzymuje się je przez mieszanie roztworów glinianu sodu z mieszaniną roztworu azotanu miedzi i azotanu cynku. Następuje koprecypitacja składników:

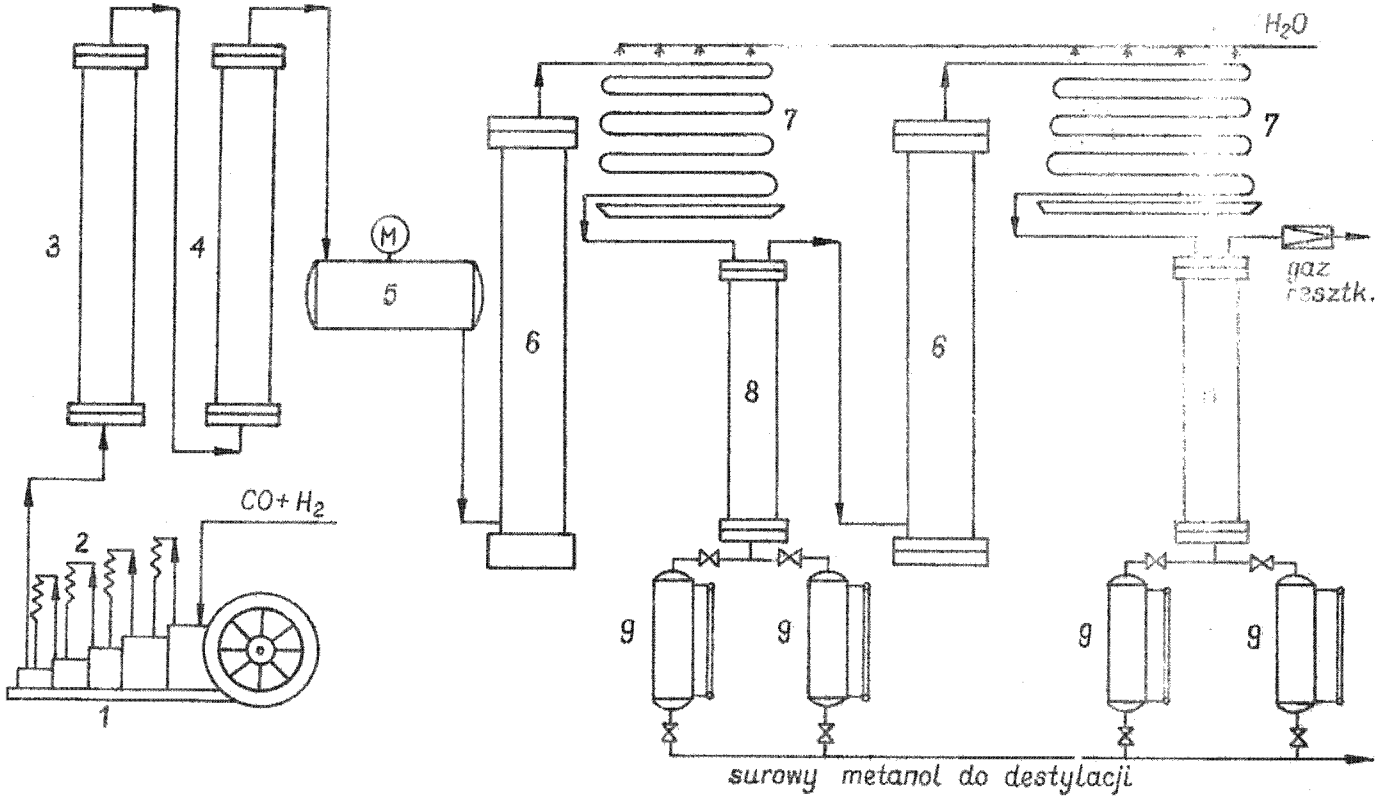
$$2\ Na_3AlO_3 + 6\ H_2O + 3\ Cu(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ Cu(OH)_2 + 6NaNO_3$$

Wytrącanie odbywa się w mieszalnikach, w temp.85-90°C,przy czym część wodorotlenków przechodzi w tlenki.Osad po odsączeniu na prasach filtracyjnych przemywa się, suszy,po czym rozdrabnia i pastylkuje. Wytrzymałość mechaniczna kontaktu miedziowo-cynkowo-glinowego jest znacznie niższa jak cynkowo-chromowego, tak że w warunkach syntezy ulega on prawie całkowitemu rozkruszeniu. Katalizator przed rozpoczęciem właściwej syntezy poddaje się redukcji za pomocą mieszanki syntezowej. Katalizator miedziowy jest aktywniejszy od cynkowo-chromowego i pracuje w temp. ok. 250°C pod ciśnieniem 200-300 at. Charakteryzuje się tym, że daje prawie zupełnie czysty metanol (do 99%), bez domieszki alkoholi wyższych (uboczne tworzy się ok. 1% mrówczanu metylu $HCOOCH_3$). Wadą jego jest, jak wpomniano, mała wytrzymałość mechaniczna, duża wrażliwość na zatrucia i wahania temperatury (przegrzania) oraz trudność regeneracji. Ze względu na nieco większą aktywność katalizator może być bardziej obciążony. I tak 1 obj. katalizatora pozwala na uzyskanie ok. 2 obj. metanolu/godz. Katalizator miedziowo-cynkowo-glinowy "żyje" tylko ok. 2 miesiące, po czym musi być

z reaktora usunięty i wymieniony na świeży. Z uwagi na wrażliwość katalizatora miedziowego na przegrzanie stosuje się gaz syntezowy uboższy w tlenek węgla dla zmniejszenia efektu cieplnego synzezy ($CO:H_2 = 1:5$).

Teoretycznie, jak to wynika z równania stechiometrycznego, z 1 m^3 idealnej mieszanki syntezowej powinno się uzyskać 476 g metanolu. W praktyce przy jednorazowym przejściu przez aparaturę uzyskuje się 170-250 g CH_3OH z 1 m^3, co zmusza do recyrkulacji gazu syntezowego, bądź prowadzenia procesu systemem kilkustopniowym. Przy stosowaniu recyrkulacji gaz syntezowy znajduje się w obiegu, przechodząc po reaktorach przez chłodnice i separatory, w których wykrapla się i oddziela produkty syntezy. Równocześnie stale odprowadza się ok. 10% gazu obiegowego, w miejsce którego dopuszcza się świeżą mieszankę, co ma na celu uniknięcie kumulacji w gazie obiegowym składników wprowadzonych z mieszanką (N_2,CH_4) lub składników powstających podczas syntezy (CO_2, CH_3COCH_3, CH_4). W systemie wielostopniowym gaz syntezowy po przejściu przez jeden reaktor, chłodnicę i separator, wchodzi do reaktora drugiego, a dalej do trzeciego i ewentualnie czwartego, po czym dopiero idzie do zawora ekspansyjnego jako gaz resztkowy. Na rys. 1 przedstawiono fragment 2-stopniowej syntezy metanolu.

Elementy aparatury syntezowej pracujące pod wysokim ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze, nie mogą zawierać żelaza ani niklu ze względu na korozję, polegającą na tworzeniu się pod wpływem tlenku węgla odpowiednich karbonylków $Fe(CO)_5$ i $Ni(CO)_4$). Pomijając zagadnienie korozji, karbonylki działają dezaktywująco na masę kontaktową. Poza tym żelazo i nikiel działają katalitycznie na proces tworzenia się metanu.



Rys. 1. Zestaw aparatów do dwustopniowej syntezy metanolu

1 - kompresor, 2 - chłodnice międzystopniowe, 3 - filtr węglowy (zatrz. olej), 4 - filtr z wiórami miedzianymi (zatrz. resztek H_2S), 5 - zbiornik buforowy, 6 - konwertory, 7 - chłodnice, 8 - separatory, 9 - mierniki

Reaktory i wymienniki stykające się w wyższej temperaturze ze sprężonym wysoko CO są galwanicznie miedziowane lub wyposażone w miedziane wykładki. Reaktory syntezowe ogrzewane są i chłodzone za pomocą recyrkulowanego dowthermu. Ze względu na duży efekt cieplny reakcji i konieczność odprowadzania znacznych ilości ciepła, katalizator umieszczony być musi w cienkich warstwach. Reaktor składa się z szeregu podwójnych rurek. W szerszej rurce zewnętrznej znajduje się katalizator, ułożony wokół rurki wewnętrznej, w postaci pierścienia grubości do kilkunastu mm. Rurkę zewnętrzną opływa z zewnątrz medium ogrzewczo-chłodzące (dowtherm), przez rurkę wewnętrzną dopływa chłodny gaz syntezowy. Według innych rozwiązań przez rurkę wewnętrzną również przepływa ciekłe medium chłodzące. Zużyty katalizator z reaktora usuwa się często za pomocą ssawek próżniowych. Produkty syntezy poddawane są rafinacji metodami chemicznymi oraz rektyfikacji w kolumnie. Omówiona metoda jest dziś przemysłowo najważniejsza.

4) Z mieszaniny CO_2 i wodoru podług schematu:

$$CO_2 + 3\ H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O$$

Synteza ta należy również do procesów wysokociśnieniowych, jest jednak znacznie mniej popularna, gdyż wymaga większych ilości wodoru oraz daje metanol rozcieńczony (ok. 64%-owy). Niemniej metoda może być racjonalna, gdy chodzi o wykorzystanie większych ilości niektórych gazów odpadkowych (np. z fermentacji butanolowej - patrz: butylowe alkohole).

Metanol stanowi jeden z podstawowych półproduktów przemysłu organicznego. Znajduje zastosowanie do otrzymywania chlor-

ku metylu, siarczanu dwumetylowego, jedno- i dwumetyloaniliny, a przede wszystkim aldehydu mrówkowego. Dalej używany jest jako rozpuszczalnik żywic i lakierów, jako środek do ekstrakcji wosku montanowego, jako środek denaturujący, wreszcie jako dodatek do paliw motorowych.

Zastosowanie jednakowoż metanolu jako paliwa płynnego w mieszaninie z węglowodorami ropy naftowej ograniczone jest tym, że rozpuszczalność metanolu w produktach naftowych o bazie alifatycznej jest mała, uzależniona w dodatku od temperatury, zawartości wody w mieszaninie i rodzaju węglowodorów. W porównaniu z alkoholem etylowym, który pozbawiony wody miesza się w każdym stosunku z węglowodorami płynnymi, metanol sprawia więcej kłopotu. W ogólności im niższa temperatura, tym węższe granice rozpuszczalności metanolu, przy czym niewielka nawet ilość wody zawęża te granice jeszcze bardziej. Rozpuszczalność metanolu maleje w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego węglowodorów. Roztwarzalność CH_3OH w normalnej benzynie alifatycznej w temp. $-10^{\circ}C$ wynosi 0,5-2,5%. W celu zwiększenia rozpuszczalności metanolu w benzynie dodaje się benzenu, toluenu, cykloheksanu, alkoholu etylowego itd.

Wartość metanolu jako paliwa motorowego, oceniana pod kątem jego własności przeciwstukowych jest bardzo duża (liczba oktanowa 98). Przy przejściu z paliwa jednorodnego na paliwo zawierające metanol pamiętać należy, że metanol w pewnych warunkach działa korodująco na niektóre metale. Sam metanol dla większych silników się nie nadaje, gdyż procentowo zawiera mało węgla i ma niewielką wartość opałową. Silnik pracujący na czystym metanolu nie może uzyskać pełnej mocy. Pomimo tych zastrzeżeń metanol i alkohole wyższe są cennym uzupełnieniem płynnych paliw, zwłaszcza paliw syntetycznych.

Alkohol etylowy

CH_3CH_2OH - syn. etanol, spirytus. Nazwa łacińska: spiritus vini, niem. Weingeist, Äthylakohol i in. Etanol często występuje w przyrodzie w postaci estrów. W starożytności znano piwo i wino, ale nie znano alkoholu w stanie czystym. Wiadomo jedynie było, że przy gotowaniu wina ulatniał się zeń lekki składnik palny i upajający, który nazwano "spiritus vini" (duch wina). Alkohol jako taki w stanie rozwodnionym poznano dopiero po wynalezieniu destylacji (III-VIII w. po Nar. Chr.). Nazwano go aqua ardens (woda paląca), następnie zaś aqua vitae (woda życia), przypisując mu wysoką wartość jako lekarstwu na wszystkie choroby.

Nazwa alkohol pochodzi od alchemików arabskich. Wysiłki zmierzające do uzyskania czystego, absolutnego alkoholu trwały przez przeciąg nieledwie tysiąca lat. Cel ten został osiągnięty dopiero w r. 1796, przez destylację alkoholu nad wyprażonym wapnem, które wiąże ostatnie 5% wody, nie dające się oddzielić przez normalną destylację.

Alkohol etylowy stanowi bezbarwną, przeźroczystą ciecz o charakterystycznym zapachu i piekącym smaku. W umiarkowanych dawkach i w rozcieńczeniu działa na organizm ludzki podniecająco i narkotycznie, w większych trująco (m.in. powoduje odciąganie wody z ustroju). Częste i systematyczne używanie alkoholu powoduje wyniszczenie systemu nerwowego i zgubne przyzwyczajenie prowadzące do marazmu całego organizmu. Obecnie do leczenia nałogowych alkoholików stosuje się dwusiarczek czteroetylotiuramu, ceniony przyspieszacz wulkanizacyjny, który w drodze przypadku wzbogacił pod nazwą "antabus" arsenał środków lekarskich.

Alkohol krzepnie w temp. -135°C, temp. topn. -116°C, temp. wrz. 78,32°C, d_{15} 0,7932, n_D^{20} 1,3605, ciepło właściwe 0,553 kcal/kg,°C, ciepło topnienia 25,8 kcal/kg, ciepło parowania 200,7 kcal/kg, lepkość dynamiczna (25°C) 1,08 cP, lepkość dyn. (70°C) 0,504 cP, ciśn. kryt. 63,1 ata, temp. kryt. 243°C, gęstość par w stos. do powietrza = 1,558, granice eksplosywności par w mieszaninie z powietrzem = 3,28 - 18,95%, temperatura samozapłonu z powietrzem 450°C, ciepło spalania 6407 kcal/kg

Alkohol etylowy miesza się z wodą, eterem, chloroformem, benzenem w każdym stosunku. Przy rozpuszczaniu alkoholu w wodzie następuje kontrakcja objętości mieszaniny, która sięgać może 3-4%. Np. przy zmieszaniu 52 cz. alkoholu i 48 cz. wody powstaje przy 10°C nie 100, ale 96,3 objętości roztworu. Alkohol etylowy tworzy z wodą związki, hydraty, które powstają dość powoli. Z tego względu wódka świeżo przyrządzona przez rozcieńczenie spirytusu wodą ma smak ostry i nieprzyjemny. Do celów konsumpcyjnych alkohol po dokładnym wymieszaniu z wodą (wskazane w temp. wrzenia) powinien odstać się przez pewien okres czasu.

Na drodze zwykłej destylacji nie można uzyskać 100%-ego alkoholu, gdyż ten tworzy z wodą azeotrop o składzie (wag)95,57% alkoholu i 4,43% H_2O, wrzący w temp. 78,15°C, tj. poniżej temperatury wrzenia alkoholu absolutnego. Alkoholu nie można odwadniać chlorkiem wapnia, gdyż alkohol tworzy z $CaCl_2$ związki krystaliczne, podobnie zresztą jak i z $SnCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ i in. Alkohol odgrywa w tych związkach rolę wody krystalizacyjnej. Przy destylacji alkoholu rozcieńczonego, po odpędzeniu połowy objętości roztworu, w pozostałości nie ma już praktycznie alkoholu.

Pary alkoholu etylowego trwałe są do ok. 300°C. W temperaturach wyższych następuje stopniowy rozkład alkoholu z wydzieleniem wodoru, metanu, etanu benzenu i in.Pary alkoholu przepuszczane nad Al_2O_3 w temp. 360-400°C ulegają rozpadowi na etylen i wodę, przy czym ubocznie powstaje aldehyd octowy i butadien. Kwas azotowy utlenia alkohol do kwasu octowego,kwasu glikolowego, glioksalu i kwasu szczawiowego.Alkohol ogrzewany z silnymi środkami odwadniającymi (H_2SO_4, H_3PO_4 i in.) daje zależnie od warunków eter lub etylen.

Alkohol wykrywa się za pomocą próby jodoformowej,która polega na tym, iż próbkę zadaje się odrobiną jodu i następnie dolewa roztworu KOH. Następuje odbarwienie płynu, przy czym pojawia się charakterystyczny zapach jodoformu:

$$CH_3CH_2OH + J_2 \longrightarrow CH_3CHO + 2\ HJ$$
$$CH_3CHO + 3\ J_2 + 4\ KOH \longrightarrow CHJ_3 + 3\ KJ + HCOOK + 3\ H_2O$$

Alkohol etylowy absolutny energicznie reaguje z metalicznym sodem z wytworzeniem etoksylanu sodowego.Reakcji towarzyszy intensywne wydzielanie się wodoru, co wykorzystane zostało w preparatyce organicznej do przeprowadzania całego szeregu delikatnych redukcji. Alkohol absolutny atakuje też metaliczny glin, skutkiem czego nie można alkoholu przechowywać w zbiornikach aluminiowych.

Alkohol etylowy otrzymać można kilkoma metodami:

1. Metodą biologiczną na drodze fermentacji materiałów węglowodanowych, za pomocą różnych gatunków drożdży.Jest to metoda najstarsza, lecz jeszcze dziś najpopularniejsza, choćby ze względu na taniość surowca i prostotę procesu technologicznego. Drożdże powodują bezpośrednie odfermentowanie glukozy i

sacharozy, natomiast skrobia jako polisacharyd fermentacji nie ulega i w cyklu gorzelniczym poddana być musi najpierw procesom scukrzenia. Grzybki drożdżowe (Saccharomycetes) rozwijają się w rozcieńczonych roztworach cukru, powodując jego rozkład na alkohol etylowy i CO_2. Rozkładowi towarzyszy wydzielanie się ciepła, które stanowi pokrycie zapotrzebowania energii życiowej komórek drożdżowych. Rozkład cukru odbywa się wewnątrz komórek, po czym produkty fermentacji dyfundują przez błonę komórkową na zewnątrz, umożliwiając dyfuzję do wnętrza nowym porcjom cukru. Stężone roztwory cukru uniemożliwiają życie i rozwój drożdży oraz innych grzybków i pleśni, co wykorzystane zostaje np. przy konserwacji owoców i ich przetworów (konfitury). Również więcej jak 16%-owe roztwory alkoholu hamują rozmnażanie i aktywność drożdży, przy czym fermentacja ustaje. Dla niektórych gatunków drożdży już 10%-owe stężenia alkoholu są zabójcze. Chcąc otrzymać alkohol bardziej stężony trzeba surowy produkt poddawać zatężaniu przez odparowanie.

Rozkład cukru nie jest wystarczający dla prawidłowego rozwoju grzybków drożdżowych. Oprócz energii drożdże, by mogły się rozmnażać i rosnąć, potrzebują azotu i fosforu do budowy swych komórek. Z tego względu fermentujące roztwory cukrów powinne zawierać bądź związki białkowe, które mogłyby dostarczyć drożdżom żądanych materiałów, bądź też odpowiednie sole mineralne (azotan amonowy, fosforan amonowy).

W gorzelnictwie jako surowca używa się najczęściej ziemniaków lub melasy, rzadziej stosowane są różne gatunki zbóż (żyto, kukurydza). W wypadku ziemniaków i zbóż materiał zawiera już pewną ilość substancji białkowych potrzebnych drożdżom,

które uzupełnia się jeszcze przez dodatek tzw. słodu, używanego do scukrzania skrobii.

Fermentacja jest procesem złożonym i skomplikowanym. Sumaryczna reakcja: $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$ nie odpowiada rzeczywistym zjawiskom zachodzącym podczas procesu. Obok alkoholu i bezwodnika węglowego powstają też w procesie fermentacji alkohole wyższe, tzw. fuzle, tworzy się aldehyd octowy i in. Fuzle tworzą się obok alkoholu etylowego w ilości 0,4-0,6% i są wynikiem rozkładu aminokwasów. Dodając do zacieru soli amonowych można znacznie zmniejszyć ilość powstających alkoholi wyższych, które nota bene działają trująco oraz psują zapach i smak wyprodukowanego alkoholu. Tylko niektóre rodzaje fuzli, tzw. fuzle szlachetne są pożądane, gdyż nadają napojom alkoholowym specyficznego smaku i aromatu, dzięki zawartości estrów i acetali (wina, arak pochodzący z fermentacji ryżu, rum z fermentacji melasy trzciny cukrowej i in.).

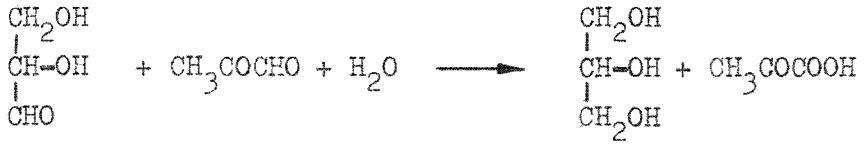
Jedną z najtrafniejszych teorii fermentacji alkoholowej jest teoria Neuberga (1921). Według Neuberga cząsteczka glukozy rozpaść się może pod wpływem enzymu zymazy na aldehyd glicerynowy i dwuoksyaceton:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Tak dwuoksyaceton, jak i aldehyd glicerynowy utworzyć mogą z w wydzieleniem wody aldehyd pirogronowy:

$$C_3H_6O_3 \longrightarrow H_2O + CH_3COCHO$$

Aldehyd pirogronowy dawać może z aldehydem glicerynowym reakcję Cannizzaro z wytworzeniem gliceryny i kwasu pirogronowego:



Kwas pirogronowy pod wpływem enzymu karboksylazy traci grupę karboksylową i z wydzieleniem dwutlenku węgla daje aldehyd octowy:

Aldehyd octowy reagować może kolejno z aldehydem pirogronowym według reakcji Cannizzaro dając alkohol etylowy i znów kwas pirogronowy:

Kwas pirogronowy pod wpływem karboksylazy znów ulega dekarboksylacji itd. Teoria Neuberga znajduje swe potwierdzenie w faktach występowania w produktach fermentacji gliceryny i aldehydu octowego. Aldehyd glicerynowy reaguje z aldehydem pirogronowym tylko w początkowym etapie fermentacji,później reakcja Cannizzaro biegnie głównie między aldehydem pirogronowym i aldehydem octowym. Przez dodatek kwaśnego siarczynu sodu do fermentującego roztworu spowodować można związanie aldehydu octowego i w wyniku otrzymać jako główny produkt niemal wyłącznie glicerynę. Zjawisko to wykorzystane zostało na skalę techniczną do produkcji gliceryny. Według dalszych rozwinięć teorii Neuberga w procesie fermentacji bierze również udział kwas fosforowy.

Schemat pracy w najczęściej spotykanych gorzelniach ziemniaczanych przedstawia się następująco:

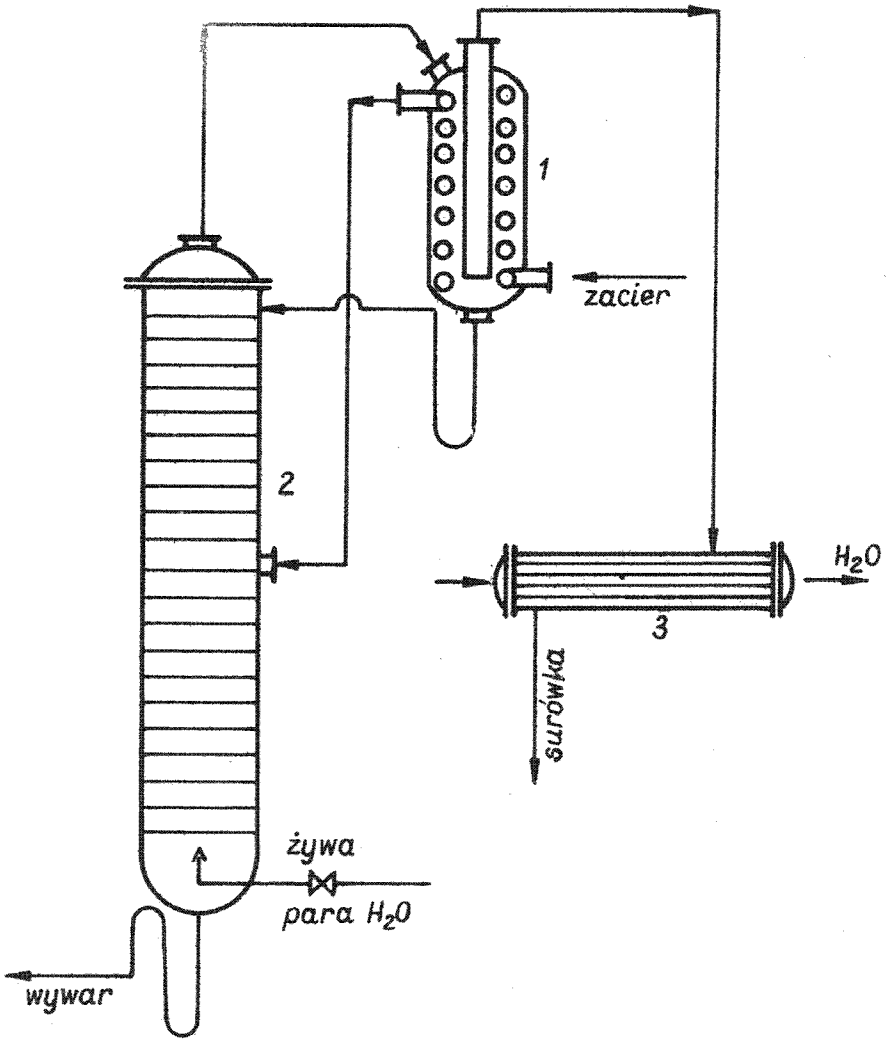
wymyte ziemniaki wprowadza się do tzw. parnika Henzego.Jest to swego rodzaju autoklaw przypominający odwrócony stożek. W parniku ziemniaki poddaje się działaniu pary wodnej o temp. 120-130°C celem sklajstrowania skrobii i przeprowadzenia jej w formę rozpuszczalną. Po sklajstrowaniu ziemniaki wydmuchuje się z parnika parą przez gwintowaną dyszę umieszczoną w dole aparatu, dzięki czemu ziemniaki ulegają dokładnemu rozdrobnieniu. Miazga ziemniaczana kierowana jest do naczynia zwanego kadzią zacierną. Kadź składa się z misy żelaznej,pokrywy,mieszadła, wężownicy grzejąco-chłodzącej i rur doprowadzających i odprowadzających. Do kadzi wprowadza się najpierw słód zarobiony z wodą, a następnie zawartość parnika. Słód jest to jęczmień w stanie kiełkowania. Na 100 kg ziemniaków potrzeba 4 kg jęczmienia, który daje 5-6 kg zielonego słodu,z czego 3,5 kg idzie do scukrzania skrobii w zacierze ziemniaczanym, zaś ok. 2 kg używa się jako pożywki dla drożdży. Każda gorzelnia ma słodownię. Słód przygotowuje się w ten sposób, że jęczmień na klepiskach lub w specjalnych bębnach poddaje się kiełkowaniu, obficie zraszając ziarno wodą i przez szuflowanie lub obracanie bębna umożliwia dostęp powietrza do ziarna. Kiełkowanie słodu w gorzelniach jest dłuższe jak w browarach i trwa 10-14 dni. W gorzelni pracuje się z "długim słodem" tj.takim, w którym kiełek na zewnątrz ziarna osiąga długość 1-1,5 cm. Słód taki zawiera wprawdzie mniej skrobii jak słód browarniczy, ma natomiast maksymalną siłę diastatyczną.W słodzie mianowicie zawarty jest enzym zwany diastazą, który powoduje hydrolizę sklajstrowanej skrobii do dwucukru maltozy. W kadzi

zaciernej, jak zaznaczono, zielony (nie suszony jak w browarach) i zmielony słód, zarabia się z wodą i następnie miesza z brejąziemniaczaną z parnika. Początkowo temperatura w kadzi zaciernej nie powinna przekraczać 55°C, później podnosi się ją do 60-62°C. Scukrzanie w tej temperaturze trwa 1/2 do 1 godziny, przy ciągłym mieszaniu. Wskutek scukrzenia zacier staje się rzadszy i nabiera słodkiego smaku. Zwykle około 80% skrobii ulega scukrzeniu do maltozy, reszta zaś pozostaje w zacierze w postaci dekstryn i scukrza się dopiero podczas fermentacji, po odfermentowaniu maltozy, dzięki wtórnemu działaniu diastazy. Po scukrzeniu zacier chłodzi się w kadzi zaciernej do 17-20°C i po zadaniu drożdżami przetłacza do kadzi fermentacyjnych. Kadzie fermentacyjne stanowiły dawniej otwarte kufy dębowe pojemności 3-10 m^3, dziś w użyciu są często kadzie żelazne, emaliowane, zaopatrzone w pokrywy zamykające. W ten sposób obniżone być mogą straty alkoholu przez parowanie, a równocześnie możliwe jest chwytanie i wykorzystanie wydzielającego się w czasie fermentacji bezwodnika węglowego(który jednak zawiera trudne do usunięcia ciała empireumatyczne). Podczas fermentacji konieczne jest chłodzenie, gdyż przebieg procesu jest egzotermiczny i temperatura łatwo przekroczyć może granice optymalne (zwłaszcza przy fermentacji w większych jednostkach: problem alfa). Gotowy do fermentacji zacier ziemniaczany zawiera ok. 20% cukru. Zaciery bardziej stężone powodują zbyt gwałtowny przebieg fermentacji i straty, bardziej rozcieńczone zwiększają koszty późniejszego przerobu. W gorzelniach używa się drożdży fermentacji "górnej",które w temp. 20-30°C odfermentowują zacier w przeciągu 3-4 dni. W gorzelniach przygotowują nową hodowlę drożdży dla każdego zacieru,

gdyż wysoka stosunkowo temperatura znacznie je osłabia. Hodowlę drożdży prowadzi się równolegle do głównego przerobu. W tym celu przyrządza się gęsty przycierek ze słodkiego zacieru ziemniaczanego z dodatkiem zielonego słodu. Po scukrzeniu w temp. 60°C płyn ochładza się do 50-55°C, wysiewa się czystą szczepionkę bakterii kwasu mlekowego i utrzymuje temp. 50°C w ciągu 24 godzin, co wystarcza do wytworzenia 0,8-1% wolnego kwasu mlekowego (ośrodek kwaśny utrudnia rozwój szkodliwym bakteriom i tzw. drożdżom dzikim). Często zamiast prowadzić fermentację mlekową przycierku zadaje się go po prostu gotowym kwasem mlekowym. Zakwaszanie jednak za pomocą bakterii jest racjonalniejsze. Po ostudzeniu przycierku do 20°C wysiewa się czyste rasy drożdży gorzelniczych lub dodaje "matkę" z własnej hodowli. Gdy nastąpi 4-6 krotne rozmnożenie drożdży i ok. 2/3 cukru odfermentuje odbiera się ok. 1/8 na "matkę" dla następnej hodowli, zaś resztę dodaje do głównego zacieru ziemniaczanego. W razie zakażenia hodowli powraca się do szczepionki czystej rasy.

Podczas fermentacji maltoza pod wpływem enzymu maltazy, zawartego w drożdżach, ulega scukrzeniu dalszemu do glukozy, a ta już pod wpływem zymazy przemienia się na alkohol. Z całkowitej ilości skrobii zawartej w zacierze surowym 0,5-1% nie ulega rozpuszczeniu w parniku, 2-3% pozostaje w zacierze w stanie nieodfermentowanym, zaś 5-6% stanowią straty w wyniku tworzenia się produktów ubocznych (aldehyd, gliceryna).

Po odfermentowaniu zacier idzie do pierwszej destylacji mającej na celu oddzielenie surowego spirytusu od części stałych. Pozostałość w kotle destylacyjnym, tzw. wywar ziemniaczany, służy jako pasza dla bydła. Na rys. 2 pokazano aparat



Rys. 2. Aparat odpędowy dla surówki alkoholowej
1 - deflegmator, 2 - kolumna odpędowa, 3 - skraplacz główny

odpędowy dla surówki alkoholowej. Destylat poddaje się rektyfikacji. Rektyfikację surówki alkoholowej prowadzi się w periodycznych aparatach typu Savalle'a lub w trójkolumnowych aparatach ciągłych typu Barbeta.

W aparatach ciągłych na kolumnie pierwszej oddestylowuje się przedgon zawierający łatwo-lotne składniki (aldehyd octowy i inne), z kolumny drugiej odbiera się właściwy alkohol rektyfikowany, kolumna trzecia umożliwia uzyskanie pogonu, stanowiącego rektyfikat II gatunku, zawierający olejki fuzlowe. Sumarycznie biorąc ze 100 kg ziemniaków (zawierających ok.20% skrobii) otrzymuje się średnio 10 l absolutnego alkoholu,8 kg bezwodnika węglowego (4 m^3) i wywar w ilości 8 kg licząc na substancję suchą. Ze 100 kg czystej skrobii otrzymać się powinno teoretycznie 71,6 l alkoholu, w rzeczywistości w dobrze prowadzonych gorzelniach nie uzyskuje się więcej jak 65 l absolutnego C_2H_5OH. W r. 1957 pracowało w Polsce ok.1200 gorzelni rolniczych i 15 przemysłowych o sumarycznej zdolności produkcyjnej 2 400 000 hl rocznie tj. ok. 192000 ton. Z tego ok. 500 000 hl zużyto do celów konsumpcyjnych.

Oprócz przerobu ziemniaków i różnych zbóż w skali przemysłowej odfermentowuje się też melasę, dalej zhydrolizowaną za pomocą kwasów celulozę drzewną (trociny) oraz ługi posulfitowe. Przerób wymienionych materiałów wymaga pewnych specjalnych zabiegów i zmiany opisanego procesu technologicznego.

2. Z aldehydu octowego na drodze katalitycznego uwodornienia

$$CH_3CHO + H_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3CH_2OH$$

Jako katalizator reakcji służy nikiel osadzony np. na pokruszonej szamocie i zredukowany wodorem w temp. 400°C. Do napa-

jania szamoty najlepiej nadają się azotany. Pary aldehydu octowego z ośmiokrotnym nadmiarem wodoru przepuszcza się przez warstwę katalizatora w temp. 160-170°C. Temperatura reakcji musi być ściśle przestrzegana. W temperaturze niższej wydajności są zbyt małe, powyżej 180°C następuje silniejszy rozkład aldehydu octowego, w wyniku czego wydziela się CO będący trucizną dla kontaktu niklowego, jak również powstaje większa ilość produktów ubocznych. Niewielki odsetek tlenu dodany do gazów reakcyjnych powstrzymuje wydzielanie się z tlenku węgla. Na jeden litr ziarn katalizatora otrzymuje się średnio 1 kg alkoholu dziennie. Aktywność kontaktu trwa kilka miesięcy. Nadmiar wodoru w gazach reagujących jest korzystny z tego względu, iż nieprzereagowany aldehyd nie wykrapla się w człodnicy razem z alkoholem, co pozwala otrzymać alkohol o minimalnej zawartości aldehydu (0,05-0,1%). Przemiana aldehydu wynosi ok. 95% przy jednorazowym przejściu. Obok alkoholu w ilości 0,3-0,6% powstaje eter etylowy. W pewnych warunkach eter powstawać może w ilościach nawet do 15%. Obok eteru powstają też i inne uboczne produkty reakcji, czasem trudne do odzielenia. Reakcja redukcji aldehydu może być też wykonana na katalizatorze Fischera-Tropscha, pozbawionym toru. Przyspieszenie procesu redukcji aldehydu i zwiększenie wydajności aparatury uzyskać można stosując redukcję wysokociśnieniową.

Alkohol z hydrogenacji aldehydu octowego używany być może z powodzeniem jako rozpuszczalnik lub jako surowiec chemiczny (np. do produkcji butadienu), jednakowoż do celów konsumpcyjnych z powodu zbyt dużej zawartości zanieczyszczeń nie nadaje się.

Zamiast niklu jako katalizator stosowana być też może zredukowana w temp. ok. 200°C miedź.

Aldehyd octowy redukowany być też może z ilościowymi wydajnościami na drodze elektrochemicznej.

3. Z etylenu, drogą poprzez ester siarkowy

Etylen czerpany być może z różnych źródeł, np. z gazu koksowniczego, w którym etylen stanowi 2-3%, z gazu świetlnego, z gazu olejowego (15-20%), z gazów krakowych i in. Pochłanianie etylenu w stanie rozcieńczonym (z gazu koksowniczego) jest silnie utrudnione. Trudność tej metody polega głównie na związaniu możliwie czystego etylenu, wolnego od wyższych węglowodorów nienasyconych. Węglowodory wyższe usuwa się albo przez przemywanie solvent-naftą, w której te lepiej się rozpuszczają jak etylen, albo przez absorpcję selektywną w mniej stężonym kwasie siarkowym. Absorpcję etylenu prowadzi się w wieżach zraszanych stężonym kwasem siarkowym, bądź w specjalnych saturatorach, w temp. 160-170°C. Tak wysokie temperatury powodują jednak utlenianie i zwęglanie części etylenu przez kwas siarkowy oraz występowanie szeregu reakcji ubocznych, jak np. tworzenie się kwasu izoetionowego

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2SO_3H \end{matrix} \quad \text{i in.}$$

Przy użyciu niektórych katalizatorów (np. 0,5-1% siarczanu srebra, też związków wanadu, molibdenu, wolframu, uranu, rtęci) polepszyć można znacznie intensywność absorpcji etylenu w kwasie i obniżyć jej temperaturę do 60-80°C. Absorpcja zachodzi podług schematu:

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2OSO_3H$$

Absorpcja jednakowoż nawet w obecności katalizatorów daleka jest od teoretycznego stopnia wysycenia kwasu.
Uzyskiwany ester siarkowy poddaje się hydrolizie:

$$CH_3CH_2OSO_3H + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + CH_3CH_2OH$$

Hydroliza za pomocą przegrzanej pary wodnej powoduje pienienie się cieczy i otrzymywanie rozcieńczonego kwasu siarkowego. Z tego względu hydrolizę wykonuje się za pomocą mieszaniny pary wodnej i amoniaku. Po zakończeniu hydrolizy obok alkoholu otrzymuje się od razu siarczan amonu jako produkt uboczny. Alkohol poddaje się rektyfikacji. Na wyprodukowanie 1 kg alkoholu zużywa się 3-5 kg kwasu siarkowego.

4. Z etylenu, przez bezpośrednią hydratację:

$$C_2H_4 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + 11{,}3 \text{ kcal}$$

Proces realizowany być może w kilku wariantach:

a) Etylen z parą wodną pod ciśnieniem 80-90at prowadzi się do reaktora wypełnionego katalizatorem w postaci kwasu fosforowego osadzonego na nośniku glinokrzemianowym lub ziemi okrzemkowej. Reakcję wykonuje się w temp. 300°C. Uzyskiwane wydajności przy jednorazowym przejściu przez instalację są niewielkie i wynoszą ok. 4,5%, co zmusza do recyrkulacji nieprzereagowanego etylenu. Katalizator co 500-600 godzin poddawany jest regeneracji przez przedmuchiwanie powietrzem w temp. 600-650°C oraz dosycanie kwasem fosforowym.

b) W fazie ciekłej, w obecności katalizatora w postaci tlenków wolframu, osadzonych na żelu krzemionkowym. Mieszaninę etylenu i wody wprowadza się w temperaturze 250-300°C pod ciśnieniem 300 at do reaktora kolumnowego, wypełnionego ka-

talizatorem. U spodu reaktora wyprowadza się 20%-owy alkohol, kierowany następnie do destylacji.

c) Mieszaninę etylenu i pary wodnej w temp. 300°C, pod ciśnieniem 100 at prowadzi się do reaktora kolumnowego wypełnionego rozcieńczonym H_2SO_4. Z układu stale odprowadza się część kwaśnego roztworu, z którego oddestylowuje się alkohol.

5. Z etylenu, poprzez chlorek etylu, który otrzymuje się w odpowiednich warunkach działaniem HCl na etylen. Chlorek etylu prowadzony z dziesięciokrotnym nadmiarem pary wodnej w temp. 250°C nad katalizatorem w postaci węgla aktywnego, nasyconego do 15% siarczanem cynku, ulega hydrolizie dając alkohol i chlorowodór.

Operację tworzenia się chlorku etylu i jego hydrolizę przeprowadzić można w jednym rzucie. Mianowicie etylen wraz z 4,3% owym wodnym roztworem HCl ogrzewa się do 220°C w autoklawie, pod ciśnieniem 200 at. Trudność stosowania tej metody polega na braku odpowiednich materiałów potrzebnych do konstrukcji aparatury, które byłyby odporne na działanie chlorowodoru w wymienionych warunkach.

Alkohol etylowy otrzymany metodą fermentacyjną czy też jedną z metod syntetycznych, najczęściej nie nadaje się bezpośrednio do celów konsumpcyjnych z powodu zawartości aldehydu octowego, alkoholi wyższych (fuzli) i innych mniej lub więcej szkodliwych dla zdrowia i psujących smak alkoholu zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te muszą być usunięte na drodze różnych zabiegów fizycznych lub chemicznych:

a) Przez dokładną, frakcjonowaną destylację. W wysokosprawnej kolumnie destylacyjnej oddzielić można zasadniczo alkohol

od aldehydu i przeważających ilości alkoholi wyższych. Niektóre jednak rodzaje spirytusu (np. z melasy) zawierają wiele ciał empireumatycznych i fuzli, które nie dadzą się przez zwykłą destylację usunąć. Stosowane być wówczas muszą inne metody. Pośledniejsze gatunki spirytusu używane są wyłącznie do celów przemysłowych.

b) Przez filtrację rozcieńczonego wodą do 50% surowego spirytusu przez węgiel drzewny (np. brzozowy, wierzbowy). W wyniku filtracji część fuzli i etanolu ulega adsorpcji, część zaś główna zanieczyszczeń utlenia się do aldehydów i kwasów, tworzy estry, które zostają później wyeliminowane podczas rektyfikacji. Węgiel regeneruje się przez przeparowanie i wyżarzenie. Sączenie przez węgiel stosowane jest przez gorzelnie produkujące alkohol konsumpcyjny.

c) Przez ekstrakcję zanieczyszczeń za pomocą rozpuszczalników. Np. fuzle lepiej rozpuszczają się w niektórych olejach jak w rozcieńczonym (!) alkoholu. Do ekstrakcji użyta być może oliwa naturalna, woski, nafta i in.

d) Przez wiązanie zanieczyszczeń za pomocą odczynników.

Jak już na początku zaznaczono, otrzymanie bezwodnego, absolutnego alkoholu nie jest możliwe przez zwykłą destylację, gdyż alkohol z wodą tworzy azeotrop wrzący poniżej temperatury wrzenia czystego alkoholu. Celem rozbicia tego azeotropu i uzyskania alkoholu bezwodnego stosuje się następujące metody i zabiegi:

1) Destylację z trzecim komponentem tworzącym z wodą azeotrop wrzący w temperaturze niższej niż azeotrop alkohol - woda. Jest to metoda fizyczna. Najczęściej znajduje zastosowanie destylacja z benzenem: miesza się 50 cz. 95%-ego alko-

holu z 50 cz. benzenu i destyluje. Odbiera się następujące frakcje:

a) azeotrop potrójny, wrzący w temp. 64,85°C o składzie (wag.): 74% C_6H_6, 18,5% C_2H_5OH i 7,5% H_2O,

b) azeotrop alkoholu i benzenu, wrzący w temp. 68,25°C o składzie: 32,4% alkoholu i 67,6% benzenu,

c) bezwodny alkohol wrzący w temp. 78,32°C.

Frakcję pierwszą rozcieńcza się wodą. Otrzymuje się z niej ok. 50%-owy alkohol, a wydzielony benzen wraz z frakcją drugą zawraca się znów do destylacji nowych porcji alkoholu 95%-ego.

2) Destylację pod ciśnieniem, która również należy do fizycznych sposobów rozbijania azeotropów.

3) Destylację z nad palonego wapna (met. chemiczna): 1 cz. alkoholu 95%-ego miesza się z 0,5 cz palonego CaO i ogrzewa z chłodnicą zwrotną przez ok. 12 godzin. Następnie oddestylowuje się szybko bezwodny alkohol. W alkoholu pozostaje jeszcze ok. 0,2% wody, którą można usunąć zupełnie przez destylację nad metalicznym wapniem. Wapno palone pobiera wodę przechodząc w wodorotlenek. W wapnie pozostaje ok. 25% użytego alkoholu, który da się odpędzić dopiero po zadaniu wapna z wodą. Ogółem straty alkoholu w metodzie wapniowej wynoszą 8-10%. Dużo lepsze rezultaty osiąga się przez ogrzewanie alkoholu z wapnem przez 1 godzinę do 130°C, pod ciśnieniem około 5 atn. Przy odwadnianiu ciśnieniowym straty alkoholu są znacznie mniejsze (ok. 2%), jak również krótszy jest czas reakcji.

Do odwadniania w skali laboratoryjnej służyć też może wyprażony siarczan miedzi, ewentualnie karbid. W ostatnim wypadku w alkoholu pozostaje nieco rozpuszczonego acetylenu.

Alkohol etylowy znajduje w życiu codziennym i w przemyśle ogromne zastosowanie. Alkohol używany jest do wyrobu wódek i likierów, służy do produkcji eteru, kolodium, jedwabiu sztucznego, kwasu octowego, acetonu, etylenu, chloroformu, chloralu, butadienu, estrów, rtęci piorunującej etc. Poza tym alkohol na dużą skalę stosowany jest do wyrobu mieszanek alkoholowo-benzenowo-benzynowych, które odznaczają się wśród paliw motorowych względną taniością i wysoką liczbą oktanową.

Alkohol propylowy

- Występować może w dwóch odmianach: jako alkohol normalny oraz izopropylowy.

Alkohol propylowy normalny $CH_3CH_2CH_2OH$ - syn.: n.propanol, etylokarbinol - zaobserwowany został po raz pierwszy w r.1869 jako produkt uboczny fermentacji alkoholowej. Stanowi bezbarwną ciecz o silnym, nieco duszącym zapachu. Temp. wrz. 97°C, temperatura topn. -126°C, d_{20} 0,8043, n_D^{20} 1,3856. Z wodą miesza się w każdym stosunku. Pod względem fizjologicznym działa silniej narkotycznie jak alkohol etylowy. Jest dość silnie trujący.

Alkohol propylowy normalny stanowi składnik olejów fuzlowych, w których występuje jako produkt przemiany białka przez komórki drożdżowe. W fuzlach ziemniaczanych alkohol n. propylowy znajduje się w ilości 6,85%, w fuzlach zbożowych w ilości ok. 3,7%. Z olejów fuzlowych można go wyodrębnić na drodze destylacji frakcjonowanej. Olej fuzlowy stanowi główne źródło alkoholu n. propylowego. Syntetycznie n. propanol uzyskać można z procesu "Synol" (patrz tamże), bądź procesu "Syntol" (patrz: metylowy alkohol).

Alkohol izopropylowy, izopropanol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHOH$ odkryty został w r. 1855 przez Berthelota. Temp. wrz. 82,5°C, temp.topn. -89,5°C, d_{20} 0,7864, n_D^{20} 1,3771. Izopropanol powstaje również w małych ilościach jako uboczny produkt fermentacji alkoholowej. Syntetycznie izopropanol otrzymać można jak następuje:

1. Z gazów krakowych, w skład których wchodzi między innymi etylen, propylen, butylen i amylen. Dwa ostatnie węglowodory eliminuje się przez absorpcję w benzynie. Gazy zawierające etylen i propylen poddaje się odsiarczaniu na masach suchych (od H_2S), a dalej we wieżach w przeciwprądzie przemywa ok. 80%-owym kwasem siarkowym, w celu usunięcia wilgoci i reaktywnych olefin. Następnie gazy wchodzą w kontakt z 93%-owym H_2SO_4, przy czym propylen wiązany jest w postaci siarczanu izopropylu, podczas gdy etylen nie jest przez kwas o tym stężeniu atakowany. Kwas siarkowy zawierający siarczan izopropylu rozcieńcza się wodą i ogrzewa. Następuje hydroliza estru siarkowego, przy czym w temp. 80,4°C oddestylowuje z układu azeotrop o składzie: 88% izopropanolu i 12% H_2O. Reakcje zachodzące w procesie są następujące:

$$CH_3CH=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle O-SO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$CH_3\underset{\displaystyle O-SO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2SO_4$$

Izopropanol otrzymywany z gazów krakowych może mieć niemiły zapach, z powodu zawartości drobnych ilości organicznych związków siarki. Można je usunąć przez adsorpcję na węglu aktywnym i przez utlenienie za pomocą środków utleniających, jak MnO_2, $KMnO_4$ i in.

2. Z acetonu, przez katalityczną redukcję wodorem. Redukcję wykonuje się w fazie ciekłej, w autoklawie, w temp. 100°C, pod ciśnieniem ok. 15 at, wobec zredukowanych katalizatorów niklowo-miedziowych aktywowanych wapniem, bądź wobec niklu Raney'a. Redukcję acetonu przeprowadzić też można w fazie gazowej, pod ciśnieniem atmosferycznym, w temp. ok. 200°C, np. wobec zredukowanego kontaktu Fischera-Tropscha, stosując nadmiar wodoru. Wydajność wynosi ok. 15% przy jednorazowym przejściu mieszaniny par i gazów przez aparaturę.

3. Z propylenu, przez hydroformylowanie na zasadzie tzw. procesu "Okso" (patrz tamże).

Alkohole propylowe służyć mogą jako środki zastępcze dla alkoholu etylowego z wyjątkiem konsumpcji. Są dobrymi rozpuszczalnikami. Znajdują zastosowanie do wyrobu estrów (rozpuszczalniki i substancje zapachowe), regulatorów polimeryzacji (diproxid), używane są do alkilacji (otrzymywanie cymenu, środków zwilżających jak nekal i in.), służą do dezynfekcji itp.

Alkohol butylowy

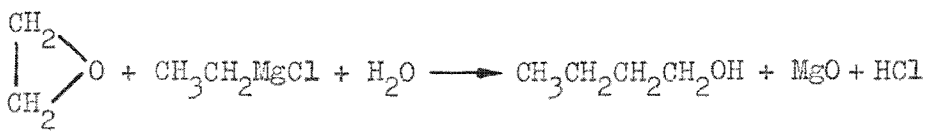
$C_4H_{10}O$ egzystować może w czterech odmianach izomerycznych, a to jako:

a) alkohol butylowy normalny, pierwszorzędowy,
b) " izobutylowy, drugorzędowy,
c) " " pierwszorzędowy,
d) " " trzeciorzędowy.

a) Alkohol butylowy normalny, pierwszorzędowy $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ - syn. n. butanol, propylokarbinol - jest cieczą o temp. wrz. 117,7°C, temp. topn. -80°C, d_{20} 0,8094, n_D^{20} 1,398. 1 cz. alko-

holu rozpuszcza się przy 15°C w 11 cz. wody (tj. 8,3%) i 1 cz. butanolu rozpuszcza 0,3 cz. H_2O (tj. 23%). Z roztworu wodnego wysolić go można za pomocą $CaCl_2$ i K_2CO_3. Utlenianie butanolu prowadzi do kwasu masłowego. Butanol otrzymać można następującymi metodami:

1. Z tlenku etylenu i bromku magnezowo-etylowego z wydajnością ok. 82%:



2. Z aldehydu masłowego, przez redukcję amalgamatem sodu.

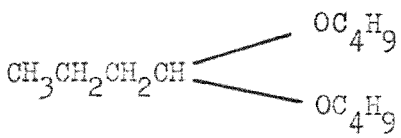
3. Z maślanu etylowego, przez redukcję metalicznym sodem w absolutnym alkoholu etylowym.

Wymienione metody mają znaczenie tylko preparatywne i naukowe.

4. Z aldehydu krotonowego (otrz. z aldolu), przez redukcję opiłkami Fe, w obecności lodowatego kwasu octowego lub przez redukcję wodorem wobec katalizatora:

Redukcja aldehydu krotonowego należy do najważniejszych metod technicznych. Jako katalizator stosowany jest tlenek miedzi osadzony na silika żelu lub pumeksie. Katalizator przed procesem redukuje się w temperaturze 200-250°C wodorem, do miedzi metalicznej. Następnie nad tak przygotowanym katalizatorem przepuszcza się w temperaturze 180-200°C mieszaninę wodoru i aldehydu krotonowego. Można posługiwać się także bezpośrednio mieszaniną wodoru i aldolu. Wydajność przy jednorazowym przejściu wynosi ok. 50%. Użycie katalizatora niklowego, który jest

znanym kontaktem uwadarniającym, daje tu gorsze rezultaty,gdyż powoduje powstawanie znacznej ilości produktów ubocznych. Tak np. przy użyciu niklu wytwarza się pewien odsetek acetalu dwubutylowego aldehydu masłowego



5. Z procesu "Synol", względnie z procesu "Syntol" (patrz: "Synol", "Syntol").

6. Metodą biologiczną z materiałów skrobiowych, przez fermentację za pomocą specjalnych bakterii z gatunków bact.orthobutylicus, bact. butylicus, granulobacter butylicum i in. Największe znaczenie przy fermentacji na skalę fabryczną ma drobnoustrój Clostridium acetobutylicum (A.P. 1427595).Fermentacji poddawać można np.melasę lub inne materiały odpadkowe i mało wartościowe. Najlepszym jednakowoż surowcem do fermentacji jest ryż i kukurydza, jako materiały bakteriologicznie najczystsze. Bakterie wymienionych gatunków odfermentowują skrobię bez jej uprzedniego scukrzania. Drobnoustroje te należą do kategorii anaerobów. Optymalne warunki ich wzrostu leżą w temperaturze 37°C. Temperatura 40-45°C jeszcze ich nie zabija, niemniej jednak bardzo osłabia ich siłę fermentowania. Zarodniki ich wytrzymałe są nawet na działanie wrzącej wody. Prawidłowy rozwój kultur bakteryjnych i pomyślny przebieg fermentacji zależy w dużej mierze od pH zacieru. pH leżeć musi w wąskich granicach pomiędzy 4-5.pH mniejsze od 4 wpływa na większą wydajność acetonu, powyżej zaś pH 5 fermentacja słabnie, a w środowisku obojętnym zupełnie ustaje. Fermentacja butano-

lowa wymaga środowiska kwaśnego, które stwarzać można dodając do kadzi zaciernej odpowiednich ilości kwasu siarkowego (ok. 2 g/l). Kwasowość ośrodka uniemożliwia też rozwój innym bakteriom, przeszkadzającym fermentacji butanolowej.

Biochemiczny mechanizm reakcji jest bliżej nieznany. W pierwszym etapie fermentacji pojawia się kwas octowy i masłowy, których powstawanie wkrótce ustaje, a w miejsce ich pojawia się aceton i butanol. Wytwarzanie acetonu poprzedza powstawanie butanolu. W miarę postępu fermentacji ustaje także tworzenie się acetonu, a równowaga przesuwa się na korzyść butanolu. Pod koniec reakcji wywiązuje się również alkohol etylowy i izopropylowy. Przez dodatek niektórych soli, np. octanów, maślanów, kwasu mlekowego, podwyższyć można wydajność acetonu i butanolu.

W procesie fabrykacyjnym materiał skrobiowy poddaje się najpierw gotowaniu pod ciśnieniem 1,5-2,5 at, celem sklajstrowania. Gotowanie w parnikach prowadzi się w ten sposób, by otrzymać 6-8%-owy roztwór skrobii rozpuszczalnej. Następnie chłodzi się zacier do 37°C i szczepi kulturami bakteryjnymi świeżymi lub z poprzedniej szarży. Kadzie fermentacyjne są zamknięte, tak że można mierzyć i chwytać uchodzące gazy. Z ilości wydzielanych gazów wnioskować można o przebiegu procesu. W miarę postępu fermentacji gęstość zacieru stopniowo maleje. Po upływie 2-3 dni fermentacja jest ukończona i zawartość kadzi poddaje się destylacji frakcjonowanej. Podczas destylacji odbiera się azeotrop butanolu z wodą o zawartości 43% wody (temp. wrz. 92°C). Sumarycznie ze 100 kg czystej skrobii otrzymuje się ok. 22 l butanolu, 11 l acetonu, 2,5 l innych alkoholi i produktów ubocznych (alkohol etylowy, izopropylowy, mety-

loetyloketon), obok 35 m^3 CO_2 i 24 m^3 wodoru. Powodzenie fermentacji zależy od czystości pracy. Zacier należy strzec starannie od inwazji obcych bakterii. W Ameryce urządzenia do fermentacji butanolowej są bardzo wielkie i wodór odpadkowy po uwolnieniu od CO_2 i częściowym spalaniu z pewną ilością powietrza służy jako surowiec do syntezy amoniaku.

Alkohol butylowy używany jest jako rozpuszczalnik w przemyśle farb i lakierów, estry zaś jego znajdują zastosowanie jako plastyfikatory (np. ftalan dwubutylu), rozpuszczalniki dla celuloidu oraz w perfumerii (np. octan butylu).

b) Alkohol izobutylowy, drugorzędowy $CH_3CH_2CH(CH_3)OH$ syn. metyloetylokarbinol. Jest cieczą o temp. wrz. 99,5°C, d_{20} 0,808. Z wodą daje azeotrop wzrący w temp. 87,5°C i zawierający 72,7% alkoholu. Alkohol rozpuszcza się w 8 cz. wody/20°C, przy czym można go z roztworu wysolić sodą. Alkohol izobutylowy prowadzony w temperaturze 400°C nad Al_2O_3 ulega rozkładowi, dając wodę i β-butylen $CH_3CH=CHCH_3$. Izobutanol przepuszczany z powietrzem nad rozdrobnioną miedzią w temperaturze 160-300°C daje dość gładko metyloetyloketon. Metyloetyloketon można też na odwrót zredukować wodorem wobec niklu do metyloetylokarbinolu. Alkohol izobutylowy otrzymuje się następująco:

1) Z normalnego alkoholu butylowego, przepuszczając jego pary nad pumeksem impregnowanym kwasem fosforowym, w temperaturze 400°C. Powstaje α-butylen, który taktowany 75%-owym kwasem siarkowym daje ester siarkowy. Ester ten przez ogrzewanie z wodą ulega hydrolizie z wydzieleniem alkoholu.

2) Z gazów krakowych. Metoda ta stosowana jest głównie w krajach, w których stoją do dyspozycji duże ilości tych gazów,

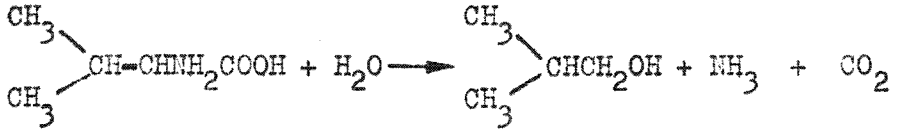
przy czym uzyskiwane są alkohole: izopropylowy, izobutylowy oraz izoamylowy. Gazy krakowe zawierają 20% i więcej węglowodorów nienasyconych w postaci etylenu, propylenu, butylenu i amylenu. Gazy te po czyszczeniu od związków siarki zadaje się kwasem siarkowym o odpowiednim stężeniu, przy czym olefiny wiązane są w postaci kwaśnych siarczanów np.

$$CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle OSO_3H}{\overset{\displaystyle |}{C}}H-CH_3$$

Etylen wiązany jest dopiero wobec katalizatorów i w ostrzejszych warunkach. Siarczany te zadaje się następnie amoniakiem i ogrzewa parą. Następuje rozkład z wydzieleniem siarczanu amonu i alkoholi. Do hydrolizy stosować też można silnie rozcieńczony kwas siarkowy. Mieszaninę alkoholi poddaje się rozfrakcjonowaniu. Alkohol izobutylowy, często w mieszaninie z izopropylowym i izoamylowym używany jest jako rozpuszczalnik żywic, tłuszczów i lakierów.

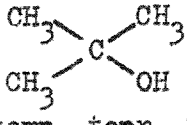
c) <u>Alkohol izobutylowy, pierwszorzędowy</u> $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_2OH$ syn. izopropylokarbinol, 2-metylopropanol - jest cieczą o temp. wrz. 108°C, d_{15} 0,8046. Rozpuszcza się w 10 cz.wody i sam rozpuszcza 0,15 cz. H_2O. Z wodą tworzy azeotrop wrzący w temperaturze 90,5°C. Pary alkoholu izobutylowego prowadzone w temperaturze 240°C nad zredukowaną miedzią ulegają gładko dehydrogenacji, dając aldehyd izomasłowy i wodór. Pary izobutanolu przepuszczane w wyższej temperaturze nad katalizatorami, jak Al_2O_3, $ZnCl_2$, fosforany i in. dają mieszaninę butylenów. Alkohol izobutylowy występuje w olejku fuzlowym, gdzie powstaje ubocznie w procesie fermentacji alkoholowej, wskutek rozkładu

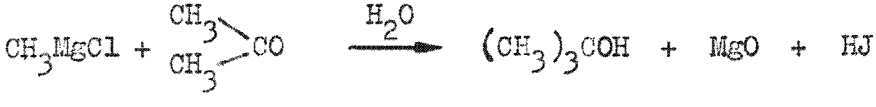
pod wpływem drożdży aminokwasów wchodzących w skład białka (waliny):



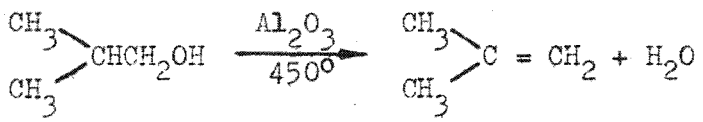
Z 1 kg fuzli ziemniaczanych uzyskać można na drodze frakcjonowania ok. 243 g alkoholu izobutylowego.
Syntetycznie alkohol ten otrzymać można np. według AP 1562480, E.P. 254819 jak następuje:
mieszaninę par i gazów o składzie 7% alkoholu metylowego, 20% CO_2, 70% H_2 i 3% N_2 przeprowadza się w temperaturze 450°C, pod ciśnieniem 200 at nad katalizatorem cynkowo-chromowym. Obok alkoholu izobutylowego otrzymuje się też alkohol izopropylowy, izoamylowy i wyższe. Jest to pewna modyfikacja procesu "Syntol".

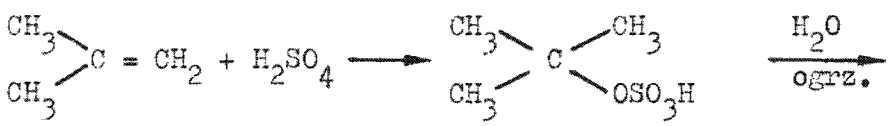
Izopropylokarbinol znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik, poza tym służy do wyrobu estrów owocowych i in. Chlorek izobutylu (temp. wrz. 68,5°C) używany bywa do syntezy sztucznego piżma.

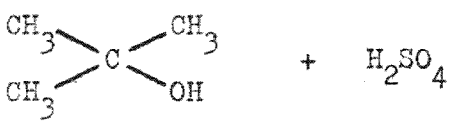
d) Alkohol izobutylowy, trzeciorzędowy  syn. trójmetylokarbinol - jest ciałem stałym o temp. topn. 25,5°C, d_{20} 0,7887. Z wodą tworzy azeotrop o składzie 88,24% alkoholu i 11,76% wody, wrzący w 80°C. Trójmetylokarbinol z siarczanem rtęci daje żółty osad (reakcja charakterystyczna).
Alkohol izobutylowy trzeciorzędowy otrzymać można działaniem jodku magnezowo-metylowego na aceton:



2. Z alkoholu izobutylowego, pierwszorzędnego, który przepuszczany w temperaturze 450-475°C nad Al_2O_3 (osadzonym na pumeksie) daje izobutylen, który zaabsorbować można w nafcie lub skondensować przez bezpośrednie, silne schłodzenie. Węglowodór ten, względnie jego roztwór, pod wpływem 50%-ego H_2SO_4 przechodzi w kwaśny siarczan, który zhydrolizowany działaniem pary daje alkohol izobutylowy trzeciorzędowy:



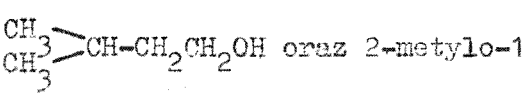




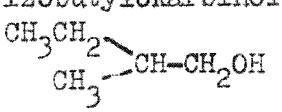
Trójmetylokarbinol służy do różnych syntez, np. do wyrobu sztucznego piżma.

Alkohol amylowy

Syn.: pentanol, alkohol pentylowy, butylokarbinol - występować może w ośmiu odmianach izomerycznych. Egzystować mianowicie mogą cztery alkohole pierwszorzędowe, trzy drugorzędowe i jeden trzeciorzędowy. Technicznie ważny jest alkohol amylowy normalny, pierwszorzędowy oraz dwa pierwszorzędowe alkohole izoamylowe:



izobutylokarbinol



Mieszanina wymienionych alkoholi izoamylowych znajduje się w produkcie handlowym, jako techniczny alkohol izoamylowy. Najczęściej nie rozróżnia się tych alkoholi i traktuje jako monoindywiduum, podobnie jak i ich związki.

Alkohol amylowy występuje w przyrodzie, głównie w postaci estrów w olejkach eterycznych różnych kwiatów i owoców (olejek kminkowy, eukaliptusowy, lawendowy, gruszkowy). Nazwa alkoholu amylowego pochodzi od słowa łacińskiego amylum, tj. skrobia, w czasie fermentacji której alkohol ten powstaje. Alkohol amylowy po raz pierwszy uzyskał Scheele, w r. 1785.

A l k o h o l a m y l o w y I - r z ę d o w y n o r m a l n y - stanowi bezbarwną ciecz, o silnym, odurzającym, duszącym nieco zapachu. W wodzie rozpuszcza się bardzo słabo. Temp. topn. -78°C, temp. wrz. 138°C, d_{15} 0,815, n_D^{20} 1,414, ciepło właściwe 0,6 kcal/kg,°C. Związek jest dość silnie trujący. Otrzymuje się go jak następuje:

1. Z chlorku 1-amylowego, przez hydrolizę lub lepiej przez ogrzewanie z bezwodnym octanem sodu. Powstający octan amylu poddaje się hydrolizie.

2. Z procesu "Syntol" (patrz: metylowy alkohol), przez frakcjonowanie surowej mieszanki syntolowej.

3. Z procesu "Synol" (patrz tamże).

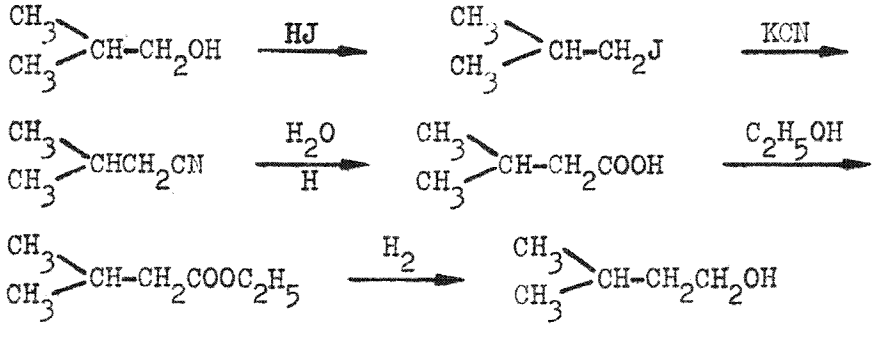
I z o b u t y l o k a r b i n o l - jest bezbarwną cieczą o duszącym zapachu. Związek rozpuszcza się w wodzie w ilości 2,6% (20°C), przy czym sam również rozpuszcza ok. 2,5% H_2O. Temp. wrz. 131°C, temp. krzepn. -134°C, temp. topn. -117°C. d_{20} 0,823.

Izobutylokarbinol jest ze wszystkich alkoholi amylowych najbardziej trujący i wykazuje też najsilniejsze działanie bakteriobójcze. Izobutylokarbinol otrzymuje się następująco:

1. Z oleju fuzlowego, powstającego ubocznie przy fermentacji alkoholowej materiałów skrobiowych. Olej ten wyodrębniany w kolumnach rektyfikacyjnych spirytusu jako niedogon, przedstawia brunatno lub żółtawo zabarwioną ciecz o przykrym smaku i zapachu. D_{15} ok. 0,83. Skład fuzli jest dość różny, zależnie od odfermentowanego surowca oraz pochodzenia i gatunku drożdży. Izobutylokarbinol w czasie fermentacji alkoholowej powstaje w wyniku rozkładu leucyny. W oleju fuzlowym znajduje się 65-80% alkoholu amylowego, obok alkoholu izopropylowego, izobutylowego i in. Na drodze starannego frakcjonowania fuzli wyodrębnia się jako techniczny alkohol frakcję wrzącą pomiędzy 128-132°C.

2. Z 1-butylenu w procesie "Okso" (patrz tamże).

3. Z alkoholu izobutylowego, pierwszorzędowego, który przeprowadza się w bromek lub jodek i ten kondensuje z alkoholowo-wodnym roztworem KCN. Uzyskany nitryl hydrolizuje się do kwasu izowalerianowego, który estryfikuje się, a następnie otrzymany ester poddaje wysokociśnieniowej redukcji katalitycznej:



2 - M e t y l o - 1 - b u t a n o l - ma własności bardzo zbliżone do izobutylokarbinolu. Otrzymuje się go następująco:

1. Z oleju fuzlowego, obok izobutylokarbinolu. 2-Metylo-1-butanol powstaje w czasie fermentacji z izoleucyny.

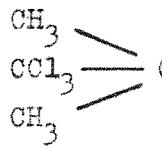
2. Z 2-butylenu w procesie "Okso".

A l k o h o l i z o a m y l o w y II - r z ę d o w y - temp. wrz. 119°C, d_{20} 0,83 otrzymuje się z amylenu, zawartego w gazach krakowych, który pod działaniem stężonego kwasu siarkowego wytwarza kwaśny ester. Ester ten pod wpływem przegrzanej pary wodnej hydrolizuje się do alkoholu izoamylowego, drugorzędowego:

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle O\text{-}SO_3H}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{ogrz.}]{H_2O} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 + H_2SO_4$$

Alkohole amylowe znajdują głównie zastosowanie do wyrobu estrów, które używane są jako rozpuszczalniki dla żywic, tłuszczów, lakierów nitrocelulozowych i in. Niektóre z tych estrów używane są też w perfumerii.

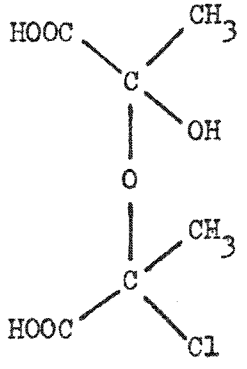
Acetonochloroform



- syn.: alkohol trójchloroizobutylowy, chloreton - przedstawia bezbarwne kryształy o woni kamfory. Acetonochloroform krystalizuje z 1/2 cz. H_2O. W wodzie zimnej rozpuszcza się bardzo słabo, nieco lepiej w gorącej, łatwo w alkoholu, eterze, chloroformie. Temp. topn. 80°C, temp wrz. 167°C.Na dro-

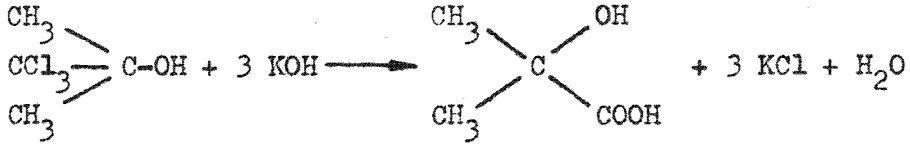
dze krystalizacji z benzyny uzyskać można produkt bezwodny o temp. topn. 97°C.

Acetonochloroform ogrzewany na łaźni wodnej ze stężonym H_2SO_4 ulega rozkładowi i wytwarza związek o wzorze:

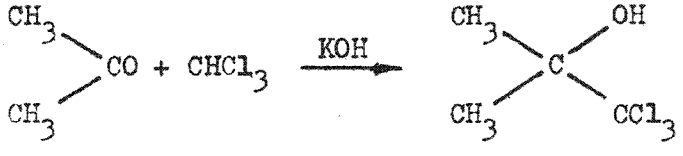


Acetonochloroform pod wpływem działania na zimno rozcieńczonego roztworu KOH pozwala na uzyskanie kwasu α-chloroizomasłowego.

Acetonochloroform gotowany z rozcieńczonym, alkoholowo-wodnym roztworem KOH przechodzi w kwas α-hydroksyizomasłowy:



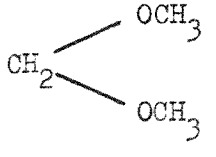
Acetonochloroform otrzymuje się łatwo przez kondensację acetonu z chloroformem pod wpływem katalitycznym KOH:



do mieszaniny chloroformu i nadmiaru acetonu, ochłodzonej do $-10^{\circ}C$ wkrapla się powoli, stale utrzymując temperaturę na poziomie -8 - -10° 0,30%-owy roztwór KOH w absolutnym alkoholu. Po wprowadzeniu całej porcji KOH mieszaninę pozostawia się na okres doby w temp. -5 - $-8^{\circ}C$, po czym odsącza od utworzonego osadu i z przesączu oddestylowuje nadmiar acetonu i nieprzereagowany chloroform. Pozostałość dokładnie miesza się z zimną wodą. Wydzielone kryształy acetonochloroformu po upływie kilku godzin odfiltrowuje się, przemywa wodą i dla oczyszczenia destyluje z parą wodną.

Według innych danych, do mieszaniny 100 cz. wag, acetonu i 200 cz. chloroformu, silnie chłodzonej (warunek dobrej wydajności) wprowadza się w odstępach 30-minutowych 3 razy po 20 g suchego, sproszkowanego KOH. Po ukończeniu reakcji utworzony osad odsącza się i przemywa 100 cz. eteru. Przesącz destyluje się z łaźni wodnej, celem odpędzenia acetonu, chloroformu i dodanego eteru. W kolbie pozostaje surowy acetonochloroform. Destylat traktuje się jak poprzednio KOH i powtórnie destyluje. Połączone pozostałości destyluje się z parą wodną.

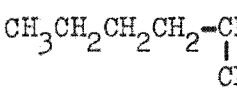
Bardzo wysokie wydajności ma się uzyskiwać prowadząc kondensację w roztworze metylalu



Acetonochloroform ma silne własności bakteriobójcze, nasenne i znieczulające. Działa jako narkotyk pnia mózgowego. Stosowany był w medycynie jako hypnoticum (środek nasenny) w dawkach 0,3-1,5 g/dobę. Jako anestheticum (środek znieczulający)

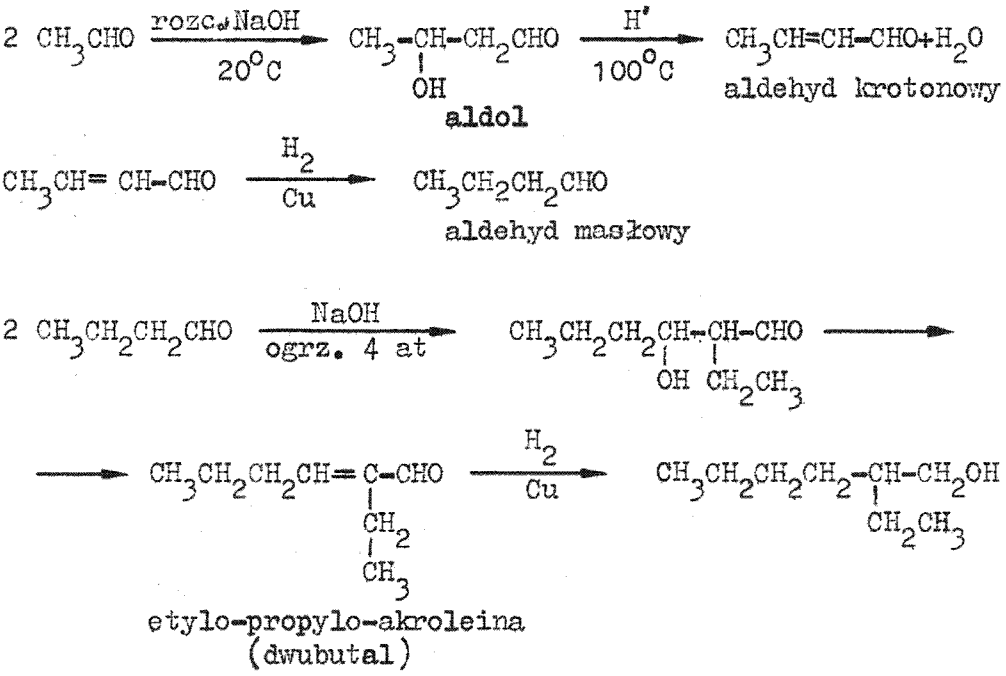
stosowany jest do pędzlowania w postaci 10-20%-owych roztworów w oliwie. Chloreton ma też silne własności owadobójcze. Stosowany bywa do różnych syntez.

Izooktanol



2-etyloheksanol - stanowi bezbarwną substancję o temp. topn.-76°C, temperaturze wrz. 184°C, d_{20} 0,834.

Izooktanol otrzymywany jest podług schematu:



Izooktanol znajduje zastosowanie do produkcji plastyfikatorów (ftalanów i adypinianów), służy jako surowiec do syntezy niektórych farmaceutyków, używany jest do produkcji detergentów, stosowany bywa jako ciężki rozpuszczalnik i środek wyrównujący w przemyśle farb i lakierów, polecany jest jako składnik

rozpuszczalnikowy przy odparafinowywaniu olejów naftowych i in.

Alkohol izooktylowy produkowany jest przez przemysł w dużych ilościach.

Alkohol allilowy

$CH_2 = CHCH_2OH$ przedstawia ruchliwą, bezbarwną ciecz, o ostrym zapachu.

Rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku. Pali się kopcącym płomieniem. Temp. wrz. 96,7°C, d_{15} 0,8573. Alkohol otrzymać można kilkoma metodami:

1. Działaniem kwasu szczawiowego na glicerynę. Przy ogrzewaniu kwasu szczawiowego z gliceryną, kwas rozkłada się i powstaje tzw. formina, tj. mrówczan gliceryny (patrz: glicerына). Przy dalszym ogrzewaniu ester rozpada się dając H_2O, CO_2 i alkohol allilowy. 500 cz. gliceryny + 500 cz.bezwodnego kwasu szczawiowego ogrzewa się pod próżnią do 100°C, póki pokazują się jeszcze jakieś produkty destylacji. Później, już pod ciśnieniem atmosferycznym, podnosi się temperaturę do 220-225°C, przy czym zaczyna destylować mieszanina alkoholu allilowego, jego estru mrówkowego i wody. Ester hydrolizuje się za pomocą ługu i rektyfikuje. Z 500 g gliceryny otrzymać można ok. 150 g alkoholu allilowego. Zamiast kwasu szczawiowego stosować można ewentualnie stężony kwas mrówkowy.

2. Z surowego spirytusu drzewnego, który zawiera ok. 0,2% alkoholu allilowego.

3. Z propylenu, przez chlorowanie w wysokiej temperaturze i hydrolizę otrzymanego chlorku (patrz: gliceryna).

4. Z acetylenu i formaldehydu poprzez alkohol propargilowy, na drodze tzw. reakcji alkinolowej:

$$CH \equiv CH + HCHO \xrightarrow[Cu_2C_2]{5\ ata,\ 100^oC} CH \equiv C-CH_2OH \xrightarrow{H_2} CH_2 = CHCH_2OH$$

Acetylen reagując z formaliną wobec katalizatora w postaci acetylenków miedzi osadzonych na silika żelu, w temp. 100°C, pod ciśnieniem ok. 5 at, daje alkohol propargilowy, który dalej poddany katalitycznej redukcji pod ciśnieniem daje alkohol allilowy.

5. Z akroleiny, przez sprzężoną, katalityczną redukcję: mieszaninę akroleiny i alkoholu izopropylowego (lub etylowego) w stosunku 1 : 2 - 6 odparowuje się i poprzez wymienniki ciepła prowadzi do pieca kontaktowego wypełnionego katalizatorem MgO-ZnO. Reakcja przebiega w temp. 380-400°C z wydajnością ok. 77%. Otrzymuje się akroleinę i aceton (wzgl. aldehyd octowy). Ubocznie powstają inne związki, jak aldehyd propionowy i n. propanol.

6. Metodą Olin Mathieson, z tlenku propylenu przez katalityczną izomeryzację.

Alkohol allilowy służy do otrzymywania bromku allilu, który używany jest do wprowadzania grupy allilowej do szeregu połączeń organicznych. Przez uwodornienie alkoholu allilowego uzyskać można alkohol propylowy.

Alkohol propargilowy

$CH \equiv C-CH_2OH$ - przedstawia bezbarwną ciecz o dość przyjemnym zapachu. Temp. wrz. 114°C, d_{15} 0,971. Związek rozpuszcza się w wodzie. Z wodą tworzy azeotrop o składzie 65% H_2O i 35% alkoholu, wrzący w temp. 96°C. Krystalizuje z 1 cz. H_2O. Ze srebrem i miedzią wytwarza wybuchowe połączenia. Alkohol propargilowy powstaje obok butinodiolu($HOCH_2-C \equiv C-CH_2OH$) gdy acetylen pod ciśnieniem 5-15 at przechodzi przez wieżę, w której cyrkuluje wodny roztwór aldehydu mrówkowego (formalina). Wieża wypełniona jest katalizatorem w postaci acetylenków miedzi osadzonych na silika żelu. Katalizator przyrządza się jak następuje:

4 cz. $Cu(NO_3)_2$ + 1 cz. $Bi(NO_3)_3$ rozpuszcza się w małej ilości wody i roztworem tym nasyca się dobrze uprzednio wysuszony silika żel. Po nasyceniu ziarna suszy się i wypraża w temp. 500°C w celu rozłożenia azotanów na tlenki. Następnie katalizator umieszcza się we wieży i w temp. 60°C napaja rozcieńczonym roztworem formaldehydu, pod wpływem którego CuO redukuje się do Cu_2O. Wreszcie przez tak przygotowaną masę rozpoczyna się cyrkulowanie 10%-ego acetylenu, rozcieńczonego 90%-ami azotu. Stopniowo podnosi się stężenie acetylenu do 85%, po czym rozpoczyna się właściwą syntezę przez podwyższenie temperatury do 105°C i systematyczne wprowadzanie do obiegu roztworu formaldehydu. Syntezę prowadzi się przy pH 4-5. W rezultacie otrzymuje się ok. 92% butinodiolu i 5-6% alkoholu propargilowego w postaci roztworu wodnego. Związki te rozdziela się na drodze destylacji. Przez obniżenie pH do ok. 3 i odpowiednio prowadzoną cyrkulację substratów można procesem tak pokierować, że

głównym produktem (ok. 80%) staje się alkohol propargilowy, obok tylko ok. 15% butinodiolu. Dla uzyskania większych ilości alkoholu kosztem butinodiolu stosuje się duży nadmiar acetylenu, ciśnienie 15 at i 15%-owy roztwór formaldehydu w czterowodorofuranie. Reakcja metylolowania acetylenu jest egzotermiczna. Inne jeszcze szczegóły - patrz: 1,4 Butinodiol.

Alkohol propargilowy otrzymać też można z alkoholu allilowego, który działaniem wolnego bromu przechodzi w dwubromohydrynę glicerynę, ta zaś ogrzewana ze stężonym, alkoholowym roztworem KOH odszczepia dwie drobiny HBr dając alkohol propargilowy:

$$CH_2 = CH-CH_2OH + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCHBrCH_2OH \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} CH \equiv C-CH_2OH + 2HBr$$

Jest to metoda preparatywna.

Bezwodny alkohol propargilowy otrzymuje się przez azeotropowe oddestylowanie wody z benzenem.

Alkohol propargilowy podatny jest do wielu ciekawych reakcji. Np. redukcja alkoholu propargilowego za pomocą wodoru jest przykładem selektywnej katalizy. Zależnie od warunków przy redukcji powstawać może alkohol allilowy, akroleina, aldehyd propionowy lub alkohol propylowy.

W celu uzyskania alkoholu allilowego alkohol propargilowy redukuje się wodorem pod niewielkim nadciśnieniem, w temp. 120-130°C, wobec katalizatorów w postaci Pd i Fe osadzonych na silika żelu, przy pH >7

Przy przejściu do aldehydu propionowego stosuje się identyczny katalizator, lecz niższą temperaturę reakcji (100-105°C) i ośrodek kwaśny (dodaje się ślady HCl). Na 100 cz. obj. kontaktu wprowadza się 40 l/h wodoru + 50 g

mieszaniny złożonej z 70% alkoholu propargilowego i 30% lekko zakwaszonej wody. Wydajność aldehydu ok. 95%.

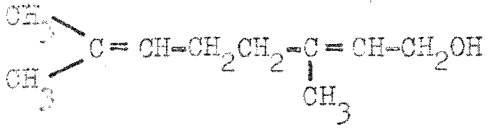
Katalizator dla procesu redukcji alkoholu propargilowego przygotowuje się w ten sposób, że 5 g $PdCl_2$ rozpuszcza się w 200 cm^3 H_2O, po czym roztwór ten miesza się z 500 g ziemi okrzemkowej, zawierającej ok. 3% Fe i 1,7% SO_4''. Masę suszy się, formuje, a na koniec wodoruje w temp. 200°C.

Alkohol propargilowy utleniany za pomocą MnO_2 w obecności H_2SO_4 daje aldehyd propargilowy (propiolowy), który kondensowany z guanidyną daje 2-aminopirymidynę.

Alkohol propargilowy przez 30 godzinne ogrzewanie w roztworze wodnym z niklem Raney'a ulega (z wydajnością ok. 10%) trimeryzacji z wytworzeniem 1,3,5-trójmetylobenzenu $C_6H_3(CH_2OH)_3$. Trójmetylolobenzen utleniany kwasem azotowym daje kwas 1,3,5-bezenotrójkarboksylowy $C_6H_3(COOH)_3$ (temp.topn. 210-220°C).

Alkohol propargilowy odgrywa dziś ważną rolę w wielkiej syntezie organicznej. Znajduje zastosowanie do produkcji alkoholu allilowego, gliceryny, kwasu adypinowego i szeregu innych interesujących związków i półproduktów.

Geraniol



- syn. 2,6-dwumetylo-3-oktadienol - należy do terpenowych alkoholi. Stanowi olej o temp. krzepn. -15°C, temp. wrz. 230°C, d_{15} 0,885, n_D^{20} 1,477. Geraniol jest optycznie nieczynny. Trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Ma przyjemny zapach różany.

Jest głównym składnikiem olejku różanego (ok. 30%),palmarozowego (ok. 95%), cytronellowego (30-40%),geraniowego (40-50%), eukaliptusowego (ok. 80%) i in. Geraniol w przyrodzie występuje w stanie wolnym oraz pod postacią estrów (np. octanów).

Geraniol jest związkiem wielce reaktywnym.Pod wpływem stężonych kwasów ulega rozkładowi. Utleniany przechodzi w aldehyd geranial czyli cytral, a następnie w kwas geraniowy $C_{10}H_{16}O_2$. Geraniol przez ogrzewanie z wodą do 200°C przechodzi w linalol (patrz tamże). Działaniem lodowatego kwasu octowego z dodatkiem kwasu siarkowego daje się przeprowadzić w terpineol.

Geraniol otrzymać można jak następuje:

1. Z naturalnych olejków, np. metodą Bertrama i Gildenmeistera: olejek, zawierający minimum 25% geraniolu, zadaje się równą ilością suchego, sproszkowanego chlorku wapnia.Powstaje połączenie podwójne $2(C_{10}H_{18}O).CaCl_2$. Stałą masę po rozdrobnieniu esktrahuje się eterem, celem uwolnienia od domieszek. Pozostałość rozkłada się wodą i geraniol oddestylowuje z parą.

2. Z linalolu (patrz tamże), przez izomeryzację.Linalol ogrzewa się z bezwodnikiem octowym, w obecności 1% H_3PO_4.Otrzymuje się mieszaninę octanów geranylu i nerylu, którą następnie hydrolizuje się. Wydajność ok. 41% licząc na linalol.

3. Z cytralu, przez parcjalną, katalityczną redukcję.

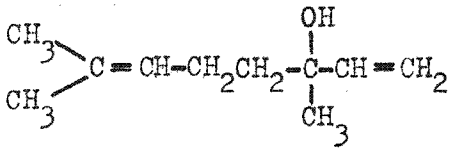
4. Z izoprenu, który w niskiej temperaturze traktuje się suchym HCl, co prowadzi do otrzymywania 1-chloro-3-metylobutenu-2 czyli tzw. chlorku prenylu $(CH_3)_2C=CH-CH_2Cl$. Uzyskany chlorek prenylu poddaje się telomeryzacji z izoprenem,co prowadzi do mieszaniny chlorków terpenowych typu:

$$(CH_3)_2C=CH-CH_2(-CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2)_nCl$$

Telomeryzację prowadzi się w taki sposób, by uzyskać chlorek geranylu, czyli aby n = 1. Wykonuje się ją krótko,w przeciągu kilku minut, w temperaturze pokojowej, w obecności bezwodnego $SnCl_4$. (Proces przerywa się przez dodatek mocznika). Uzyskany chlorek geranylu po wyfrakcjonowaniu z mieszaniny poreakcyjnej hydrolizuje się do geraniolu.

Geraniol znajduje szerokie zastosowanie w perfumerii. Służy do sporządzania kompozycji zapachowych wysokiej klasy, sztucznych olejków różanych itp.

Linalol



- jest trzeciorzędowym, nienasyconym alkoholem,należącym do grupy alifatycznych terpenów. Związek ma zapach konwalii. Występuje w odmianach optycznie czynnych. Linalol prawoskrętny nazywany jest koriandrolem,lewoskrętny likareolem. D i l linalol występują w różnych olejkach naturalnych, jak olejek pomarańczowy, cytrynowy, różany, bergamottowy, tymiankowy. Linalol stanowi bezbarwny olej o temp. wrz. 197°C, d_{18} 0,872, n_D^{20} 1,462.

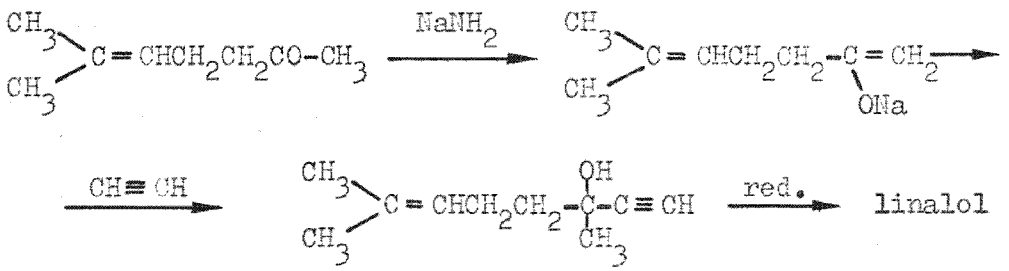
Linalol jest związkiem o znacznej reaktywności.Przy silnym utlenianiu rozpada się na aceton i kwas lewulinowy.Przy ogrzewaniu w bezwodnikiem octowym, w obecności 1% kwasu fosforowego izomeryzuje się dając mieszaninę octanu nerylu i geranylu.

Linalol otrzymać można syntetycznie następującymi metodami:

1) Z geraniolu, przez ogrzewanie z wodą w autoklawie do 200°C. Podług metody tej powstaje odmiana optycznie nieczynna.

2) Metodą Thiemanna, z metyloheptenonu (patrz tamże) i acetylenu.

Metyloheptenon rozpuszcza się w eterze, dodaje eterową suspensję amidku sodu, a następnie do mieszaniny wprowadza się acetylen. Zachodzą reakcje:



dehydrolinalol

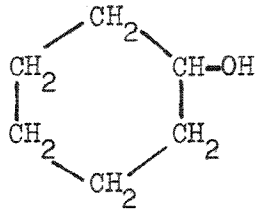
Powstający z wydajnością ok. 80% dehydrolinalol przedstawia bezbarwny olej o temp. wrz. 92°C/12 mm Hg i zapachu podobnym do cytralu. Miły zapach przytłumiony jest jednak obecnością potrójnego wiązania. Dehydrolinalol poddaje się więc redukcji za pomocą metalicznego sodu w absolutnym alkoholu. Po całkowitym rozpuszczeniu się ostatniej porcji wprowadzonego sodu mieszaninę rozkłada się wodą i wydziela surowy linalol.

Według modyfikacji f-my Hoffmann La Roche reakcję przeprowadzania metyloheptenonu w dehydrolinalol wykonuje się w ciekłym amoniaku, zaś redukcję dehydrolinalolu przeprowadza się selektywnie gazowym wodorem na drodze katalitycznej.

W oparciu o źródła naturalne linalol otrzymuję się z olejku kolendrowego lub olejku mięty kędzierzawej, przez staranne frakcjonowanie.

Linalol znajduje zastosowanie w perfumerii.

Cykloheksanol



- syn. sześciowodorofenol, hexalin, sextol, cenol- przedstawia bezbarwną substancję o swoistym zapachu. Temp. topn. 25°C, temp. wrz. 161°C, d_{22} 0,947, n_D^{20} 1,4649, temp. zapłonu 68°C. Związek jest higroskopijny choć słabo rozpuszcza się w wodzie (ok.5% w temp. 10°C), dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. Cykloheksanol destylowany ze stężonym kwasem siarkowym daje cykloheksen.Podobny rezultat uzyskać można przepuszczając pary cykloheksanolu nad Al_2O_3 w temp. 360-400°C.

Cykloheksanol utleniany za pomocą kwasu chromowego daje cykloheksanon. Cykloheksanon powstaje też przy przepuszczaniu par cykloheksanolu nad katalizatorem cynkowo-żelazowym, bądź miedzią Raney'a. Silniejsze utlenianie cykloheksanonu za pomocą nadmanganianu potasu lub rozcieńczonego (ok. 60%-ego) kwasu azotowego powoduje rozerwanie pierścienia cykloparafinowego i daje z wysokimi wydajnościami kwas adypinowy.

Cykloheksanol otrzymuje się jak niżej:

1. Z fenolu, przez redukcję gazowym wodorem, w obecności koloidalnej platyny lub katalizatora niklowego. Obecnie w warunkach technicznych najczęściej stosowany jest jako katalizator nikiel Raney'a, w ilości 0,5-1%. Uwodornienie prowadzi się w autoklawie z mieszadłem, do którego w temp. 180-200°C wtłacza się wodór pod ciśnieniem 10-12 at. Wymagana ilość dodawanego katalizatora zależy od stopnia czystości fenolu i wodoru. Fenol i wodór nie powinny zawierać związków siarki, które działają jako trucizny katalityczne. Przez cały czas trwania redukcji pracuje mieszadło. Koniec reakcji poznaje się po

ustaniu absorpcji wodoru (ustabilizowaniu się ciśnienia). Zawartość autoklawu odpuszcza się do kotła destalcyjnego, gdzie też dodaje się małych ilości ługu sodowego dla związania resztek nieprzereagowanego fenolu, a następnie oddestylowuje się cykloheksanol. Produkt frakcjonuje się w kolumnie. W kotle destylacyjnym zostaje pewna ilość tzw. smółki, zawierającej cały nikiel Raney'a, fenolan sodu, resztki cykloheksanolu oraz produkty kondensacji fenolu.

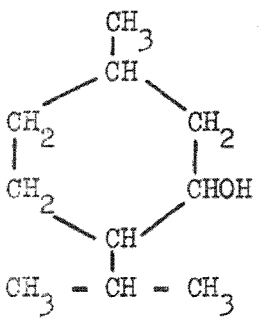
Ze smółki prowadzić można regenerację niklu, co polega na spaleniu smółki, a następnie trawieniu popiołu około 50%-owym kwasem azotowym. Nikiel przechodzi do roztworu jako azotan i wykorzystany być może np. do wyrobu nowych katalizatorów dla innych procesów (np. do konwersji metanu, do syntezy dwuetyloaminy itp.). Popiół ze smółki rozpuszczać też można w kwasie siarkowym i nikiel z roztworu siarczanu odzyskiwać elektrolitycznie.

2. Z cykloheksanu (otrzymywanego z odpowiednich frakcji naftowych rop naturalnych), przez utlenianie powietrzem, w temp. 120-150°C, pod ciśnieniem 3-5 at. Proces wykonywany bywa systemem niekatalitycznym, choć niektórzy zalecają użycie katalizatorów typu octanu manganu. Przy utlenianiu uzyskuje się przereagowanie rzędu 10%, a w przypadku usuwania powstającej w układzie wody 25-30%. Przereagowany surowiec składa się z ok. 50% cykloheksanolu i 50% cykloheksanonu. Mieszaninę tę poddaje się rozfrakcjonowaniu. W procesie powstaje też pewna ilość produktów ubocznych. Nie zmieniony cyklohaksan zawraca się na powrót do reakcji.

Ze względów ekonomicznych metoda ma dużą przyszłość przemysłową.

Cykloheksanol znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik dla lakierów, żywic, wosków, używany jest do ekstrakcji węgla brunatnego, do oczyszczania surowego antracenu,do wyrobu past do butów etc. Cykloheksanol rozpuszcza kauczuk o małym stopniu zwulkanizowania. Cykloheksanol z dodatkiem pewnej ilości mydła używany bywa jako tzw. stały spirytus. Na dużą skalę cykloheksanol służy jako surowiec do produkcji cykloheksanonu i kwasu adypinowego.

Mentol

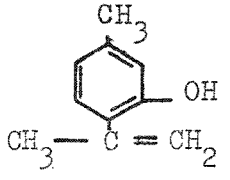


- syn. mentanol, sześciowodorotymol.Przedstawia ciało bezbarwne, krystalizujące w igiełkach heksagonalnych,o silnym i przyjemnym zapachu mięty. Ma smak chłodzący. Temp. topn. 43°C (syntet. ok.35°C), temp. wrz. 212°C, d_{20} 0,890. Łatwo sublimuje. Jest lewoskrętny. Jest nierozpuszczalny w wodzie, łatwo rozpuszcza się w organicznych rozpuszczalnikach i w stężonym kwasie solnym. Daje się przeprowadzać w estry i etery. Mentol stanowi główny składnik olejku miętowego (z Mentha piperita), w którym występuje pod postacią estru kwasu octowego i izowalerianowego (50-80%). W olejku miętowym towarzyszą mu i inne terpeny, jak menton, mentan etc. Mentol ma słabe własności trujące. Otrzymać go można następującymi metodami:

1. Z mentonu (keton) i pulegonu, przez redukcję wodorem in statu nascendi. Mentol syntetyczny jest mieszaniną izomerów i ma zazwyczaj niższą temp. topnienia, jak pochodzący ze źródeł naturalnych.

2. Z tymolu, przez redukcję wodorem pod ciśnieniem 15 at, w temp. 160-170°C, w obecności katalizatora niklowego (wydajność 80-100%). Redukcję tymolu przeprowadzają też w obecności katalizatora w postaci $CuCrO_4$ oraz dodatku do płynu z zawiesiną kontaktu ok. 10% NaOH. Tworzące się fenolany działają jako wybitne aktywatory procesu.

3. Z meta-krezolu, który kondensuje się z acetonem w temp. 100°C, w obecności suchego chlorowodoru. Powstaje 3-metylo,6-izopropylenofenol:

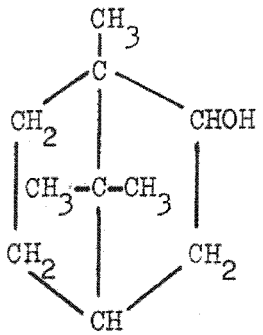


który redukuje się w temp. 280°C wodorem, wobec katalizatora niklowego.

Mentol syntetyczny otrzymany jedną z opisanych metod wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez ochłodzenie i odwirowanie. Ubocznie powstający izomentol jest ciekły i nie przedstawia specjalnej wartości. Można go w obecności katalizatora (CuO + NaOH) utlenić do mentonu, a ten znów redukować do mentolu. Również mieszanina izomerów ogrzewana z metalicznym sodem lub potasem do 200-300°C przez 24 godzin ulega przegrupowaniu na l-mentol. Do oczyszczania mentolu nadają się jego estry, np. benzoesan (temp. topn. 54-5°C), boran (temp.topn. 136°C) i in. Od izomerów mentol oddzielić też można na drodze starannej destylacji.

Mentol stosowany bywa w perfumerii, używany jest w medycynie jako środek antyseptyczny i słabo znieczulający, w kosmetyce do pielęgnacji jamy ustnej jako dodatek do past do zębów etc.

Borneol



- jest alkoholem terpenowym o sumarycznym wzorze $C_{10}H_{18}O$, syn.: kamfora borneńska, kamfol. Występuje w przyrodzie w odmianach prawo- i lewoskrętnych pod postacią estrów. Występuje w drzewach: Dryobalonops Camphora (Borneo, Sumatra), Abies sibirica, Blumea balsamifera i in. Zapach igieł drzew szpilkowych pochodzi prawdopodobnie od ctanu bornylowego.

Borneol przedstawia ciało stałe, bezbarwne, krystalizujące w układzie heksagonalnym. Ma zapach zbliżony do kamfory. Temp. topn. 203°C, temp. wrz. 212°C, d_{15} 1,011. Ulatnia się już w zwykłej temperaturze. Borneol ma odmianę izomeryczną, tzw. izoborneol o temp. topn. 212-214°C. Izoborneol łatwiej rozpuszcza się w benzenie i eterze naftowym. Z rozcieńczonym kwasem octowym daje kamfen, podczas gdy borneol nie jest atakowany. Eter metylowy izoborneolu jest oleisty, podczas gdy eter metylowy borneolu jest ciałem stałym, krystalicznym. Octan izoborneolu jest ciekły (temp. wrz./$_{13}$ 107°C), octan borneolu jest ciałem stałym o temp. topn. 29°C. Izoborneol rozpuszczony w toluenie i gotowany przez 15 godzin z metalicznym sodem pod ciśnieniem do 250-270°C przechodzi w borneol. Borneol poddany utlenianiu daje kamforę i kwas kamforowy.

Borneol otrzymać można jak następuje:

1. Z chlorku bornylu (temp. topn. 130°C) czyli hydrochlorku pinenu, przez ogrzewanie z kwasem szczawiowym. Powstaje szczawian bornylu, dający przy hydrolizie borneol.

Borneol otrzymać też można z chlorku bornylu wg reakcji Grignarda: chlorek w rozczynie eterowym ogrzewa się mieszając z obliczoną ilością sproszkowanego, metalicznego magnezu, a po jego rozpuszczeniu utworzony chlorek bornylomagnezowy rozkłada się wodą.

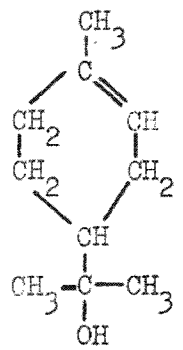
2. Z kamfory, przez redukcję za pomocą absolutnego alkoholu i metalicznego sodu (10 g kamfory + 130 cm^3 absolutnego alkoholu + 12 g metalicznego Na). Produkt reakcji, o ile pozostał jeszcze sód, rozkłada się 40%-owym alkoholem, a następnie wodą, celem wydzielenia borneolu.

3. Z kamfenu: 100 cz. kamfenu rozpuszcza się w 200-300 cz. lodowatego kwasu octowego, ogrzewa do 50°C i zadaje 10 cz. 80%-ego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się przez 1 godzinę do 60°C, po czym wytrąca się octan izobornylu wodą. Produkt przemywa się wodą i oczyszcza przez destylację z parą wodną lub destylację pod próżnią. Uzyskany ester hydrolizuje się przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem KOH, a następnie borneol oddestylowuje się z parą.

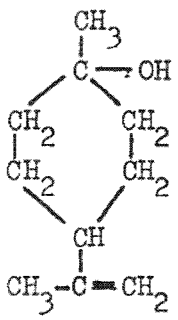
4. Z olejku terpentynowego (Schmidt D.R.P. 401870): 136 cz. terpentyny gotuje się pod chłodnicą zwrotną z 90 cz. lodowatego kwasu octowego i 10 cz. B_2O_3. Po kilku godzinach utworzony ester octowy wydziela się wodą, oddestylowuje pod próżnią, po czym hydrolizuje alkoholowym roztworem ługu potasowego. Metodą tą otrzymuje się mieszaninę borneolu i izoborneolu.

Borneol znajduje zastosowanie w medycynie i perfumerii (sztuczny olejek lawendowy). Borneol i jego estry stosowane są m.in. do odświeżania powietrza w lokalach rozrywkowych.

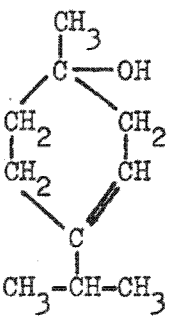
Terpineol



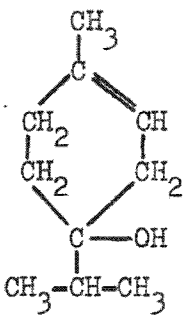
α-terpineol



β-terpineol



1-terpineol



4-terpineol

należy do pochodnych terpenowych. Produkt handlowy stanowi mieszaninę przedstawionych czterech izomerów. W przyrodzie spotyka się tylko terpineol α. Występuje on w olejku ze skórek pomarańczowych, olejku cyprysowym, w terpentynie drzewnej etc. Terpineol występuje w odmianach optycznie czynnych i nieczynnych.

Techniczny terpineol jest bezbarwnym olejem, o miłym bzowym zapachu. Temp. wrz. 218°C, d_{15} 0,935, n_D^{20} 1,482. α-Terpineol topi się w temp. 35°C, β-terpineol w temp. 32°C.

Sztucznie terpineol otrzymać można następująco:

1. Z terpentyny:

A. 1 cz. terpentyny przez okres 12-15 godzin miesza się energicznie z dodatkiem 1-1,5 cz. alkoholu etylowego oraz 0,5 cz. stężonego kwasu siarkowego, w temperaturze nie przekraczającej 40°C. Po zobojętnieniu kwasu i rozcieńczeniu wydziela się olej, który rektyfikuje się pod próżnią.

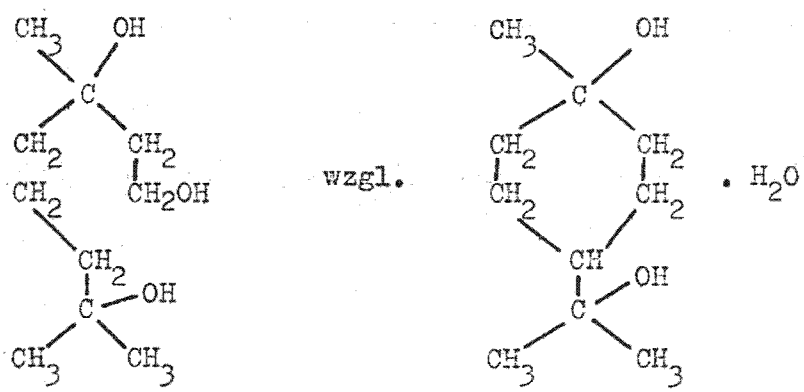
B. 1000 cz. terpentyny miesza się energicznie z 200 cz. lodowatego kwasu octowego, 50 cz. kwasu siarkowego i 50 cz. wody, przy czym terpentyna stopniowo ulega rozpuszczeniu.

Temperatura nie powinna leżeć powyżej 45-50°C. Po 12-15 godzinach mieszania, usuwa się niezmienione terpeny, po czym kwasy zobojętnia się i układ rozcieńcza wodą. Wydzielony oleisty octan terpinylu destyluje się pod próżnią, a następnie poddaje hydrolizie za pomocą alkoholowego roztworu KOH. Terpineol osusza się bezwodnym siarczanem sodu i oczyszcza przez destylację.

2. Z wodzianu terpinu: 100 cm^3 20%-ego kwasu fosforowego oraz 50 g wodzianu terpinu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez ok. 20 minut, po czym destyluje z parą wodną. Należy uważać, by w czasie destylacji nie wzrosło nadmiernie stężenie kwasu fosforowego w naczyniu destylacyjnym, gdyż powoduje to rozkład terpineolu.

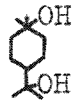
Terpineol znajduje zastosowanie w perfumerii do kompozycji kwiatowych oraz służy do perfumowania mydeł. Należy do tanich, a miłych środków zapachowych.

Wodzian terpinu



- nie występuje w przyrodzie, może jednak powstawać z niektórych olejków naturalnych. Powstaje łatwo przy działaniu wody

na cis-terpin (np. podczas krystalizacji cis-terpinu z rozcieńczonego alkoholu).



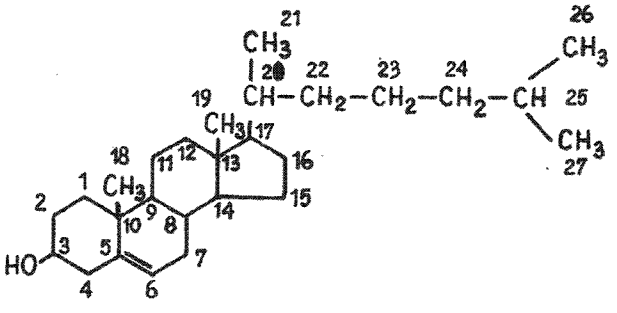
Linalol i geraniol wytwarzają go pod wpływem rozcieńczonego kwasu siarkowego. Wodzian terpinu powstaje też przy dłuższym działaniu rozcieńczonych kwasów na pinen, będący głównym składnikiem różnych rodzajów terpentyn.

Wodzian terpinu przedstawia bezbarwne, bezwonne kryształy o temp. topn. 117°C. Wodzian terpinu przy ogrzewaniu powyżej 117°C lub przy dłuższym ogrzewaniu do 100°C oddaje cząsteczkę wody, dając terpin. Z uwagi na to wodzian terpinu suszony być może tylko w niskiej temperaturze pod próżnią.

Wodzian terpinu otrzymać można jak następuje:
420 cz. terpentyny (d 0,855-0,876) miesza się z 200 cz. trocin sosnowych i po pewnym czasie dodaje 800 cz. 25%-ego kwasu siarkowego. Mieszanie z kwasem przeprowadza się w temp. 20-30°C. Po wymieszaniu mieszaninę pozostawia się ok. 14 dni w spokoju, bez dostępu powietrza. Po upływie tego czasu masę rozdrabnia się i oddziela od kwasu siarkowego i nieprzereagowanej terpentyny. Masę przemywa się wodą i rozcieńczonym roztworem sody, po czym destyluje z parą wodną, celem odpędzenia resztek zaokludowanej terpentyny i utworzonego ubocznie terpinenu. Całą pozostałość (wraz z wodą) wygotowuje się pod ciśnieniem 1-2 at, w celu przeprowadzenia do roztworu wodzianu terpinu. Roztwór odfiltrowuje się na gorąco od pozostałych trocin. Po ochłodzeniu wydzielają się w przesączu kryształy wodzianu terpinu, które odsącza się i suszy pod próżnią w temp. ok. 60°C.

Estry wodzianu terpinu mają przyjemny zapach kwiatowy, choć sama substancja macierzysta jest bezwonna. Np. ester dwumrówkowy odznacza się zapachem podobnym do kwiatu pomarańczy. Wodzian terpinu działa dezynfekcyjnie (m.in. zabija bakterie tyfusu), dzięki czemu stosowano go w medycynie. Służy do otrzymywania terpineolu, jego estry zaś używane są w perfumerii do sporządzania zapachowych kompozycji.

Cholesterol



- syn. cholesteryna - przedstawia bezbarwne kryształy, trudno rozpuszczalne w wodzie (0,25% w temp. 20°C), trudno w zimnym alkoholu (1% w temp. 18°C), łatwiej w gorącym (10% w temp. 78°C), dość dobrze w eterze (15% w temp. 20°C). Cholesterol z rozcieńczonego alkoholu krystalizuje z 1 cz. H_2O. Temp. topn. 148°C, temp. wrz. 360°C (z rozkł.).

Cholesterol jako alkohol drugorzędowy tworzy estry, np. octan (temp. topn. 115°C).

Wzór cholesterolu został opracowany i podany przez Rosenheimsa i Wielanda.

Cholesterol przy odwodornieniu, np. za pomocą CuO w temp. 300°C tworzy keton cholesteron, wyczerpująca redukcja cholesterolu prowadzi do węglowodoru cholestanu.

Cholesterol występuje w organizmach ludzkich i zwierzęcych, gdzie spełnia różne funkcje fizjologiczne. Cholesterol tworzy związki addycyjne z saponinami, które działają hemolitycznie na ciałka krwi. Stąd cholesterol hamuje trujące działanie saponin. Cholesterol osadzając się w naczyniach krwionośnych staje się przyczyną arteriosklerozy i wieńcowych chorób serca.

Cholesterol stanowi główny składnik kamieni żółciowych i tzw. tłuszczopotów, otrzymywanych przy praniu surowej wełny owczej. Obficie występuje w mózgu (ok. 15%). Cholesterol otrzymywany być może z tłuszczopotów, np. według przepisu: surowe tłuszczopoty rozpuszcza się na gorąco w metanolu i ochładza do 40-45°C, co powoduje wytrącanie się alkoholi terpenowych. Po odfiltrowaniu, do roztworu dodaje się na gorąco mocznika. Po ochłodzeniu wydzielają się kompleksy (klatraty) mocznika i cholesterolu. Kompleksy te po oddzieleniu miesza się z wodą i ogrzewa do wrzenia, co powoduje ich rozkład. Wydziela się olej, krzepnący po ochłodzeniu. Przeprowadza się filtrację. Przesącz odparowuje się do sucha i przemywa zimną wodą, dla odmycia mocznika. Pozostałości rozpuszcza się na gorąco w acetonie. W czasie oziębiania acetonowego roztworu krystalizuje cholesterol w postaci igieł lub blaszek o wielkiej czystości.

Opracowane też zostały modyfikacje metody:
pozostałość po wydzieleniu i odparowaniu klatratów mocznikowych rozpuszcza się w benzynie i odfiltrowuje od nierozpuszczonego mocznika. Przesącz zadaje się bezwodnym $ZnCl_2$ i ogrzewa przez 45 minut pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu kompleks cynkowy odsącza się, a następnie rozkłada wrzącą wodą. Wydzielony osad rozpuszcza się na gorąco w acetonie. Po ochło-

dzeniu roztworu krystalizuje cholesterol. Opisana metoda umożliwia uzyskanie wyższych wydajności cholesterolu jak wariant poprzedni.

Cholesterol otrzymać też można z mózgów zwierzęcych, które poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Ekstrakty po odpędzeniu rozpuszczalników zmydla się (tłuszcze). Pozostałość ekstrahuje się eterem lub benzyną. Surowy cholesterol zanieczyszczony jest lecytynami. Od lecytyn uwalnia się go przez ekstrakcję acetonem, w którym lecytyny się nie rozpuszczają. Cholesterol oczyszcza się przez rekrystalizację z alkoholu.

Roztwór cholesterolu w bezwodniku octowym lub w chloroformie zabarwia się pod wpływem stężonego H_2SO_4 na czerwono (próba Sulkowskiego).

Cholesterol jest bardzo dobrym emulgatorem. Daje emulsje typu woda w oleju. Znajduje zastosowanie do wyrobu maści, używany jest przy badaniu krwi (met. Wassermanna). Poza tym służy jako surowiec chemiczny do syntezy niektórych hormonów (testosteron, progesteron).

Alkohol benzylowy

- jest najprostszym alkoholem aromatycznym. Stanowi składnik balsamu peruwiańskiego, występuje w najwartościowszych olejkach kwiatowych, głównie w postaci estrów, jak octan, benzoesan i salicylan. Znajduje się w olejku jaśminowym, w olejku Ylang Ylang, w tuberozach i in. W kukurydzy występuje jego glukozyd. Alkohol benzylowy ma słaby, przyjemny zapach. Przy zetknięciu z powietrzem łatwo utlenia się do aldehydu benzoesowego, dzięki czemu zaczyna przybierać woń migdałów. W stanie

czystym stanowi bezbarwną ciecz o gęstości 1,046-1,050 przy 15°C, silnie łamiącą światło (n_D = 1,540). Wrze bez rozkładu w temperaturze 205,5°C, rozpuszcza się łatwo nawet w rozcieńczonym alkoholu (rozp. w 1,5 cz. alkoholu 50%-ego lub 9 cz. 30%-ego). Rozpuszcza się też w 35 częściach wody (2,7%). Alkohol benzylowy otrzymać można następującymi metodami:

1. Z aldehydu benzoesowego, na podstawie reakcji Cannizzaro:

$$2\ C_6H_5CHO + NaOH \longrightarrow C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$$

100 g aldehydu benzoesowego wytrząsa się do powstania emulsji z roztworem 90 g wodorotlenku potasu w 60 cm^3 wody. Następnie emulsję pozostawia się w spokoju przez 24 godz.,po czym utworzony alkohol benzylowy ekstrahuje się z roztworu eterem. Albo: 100 g aldehydu benzoesowego gotuje się pod chłodnicą zwrotną przez okres pięciu godzin z roztworem 50 g sody w 500 cm^3 wody. Następnie dopuszcza się wolno 30 g 50%-ego roztworu NaOH, aż do zniknięcia zapachu aldehydu.
Alkohol ekstrahuje się eterem lub oddestylowuje i rektyfikuje pod próżnią.

2. Z chlorku benzylu, przez hydrolizę:

$$2\ C_6H_5CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_5CH_2OH + 2\ NaCl + CO_2$$

126,5 g chlorku benzylu ogrzewa się przez 5-6 godz do 80°C z roztworem 110 g Na_2CO_3 w 500 cm^2 H_2O. Gdy ustanie wydzielanie się dwutlenku węgla ciecz ogrzewa się do słabego wrzenia. Po ostudzeniu utworzony alkohol ekstrahuje się eterem.Alkohol z chlorku benzylu ma mniej subtelny zapach,na skutek drobnych domieszek związków chloru, które nadają mu nieco ostrą woń.

Alkohol oczyścić można przeprowadzając go w związek z chlorkiem wapnia, który jest nierozpuszczalny w benzenie. Związek ten rozłożyć później można za pomocą wody.

Alkohol benzylowy znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik acetylocelulozy, dalej służy jako rozpuszczalnik i stabilizator dla perfum. Estry jego używane są do kompozycji syntetycznych wód kwiatowych i perfum.

Alkohol fenyloetylowy

CH_2CH_2OH - występuje w olejku różanym w ilości ok. 1%, w pomadach różanych stanowi ok. 45%. Stanowi bezbarwną ciecz o miłym, zapachu. Temp. wrz. 220°C, d_{15} 1,024, n_D^{20} 1,532. W wodzie rozpuszcza się w ilości ok. 1˙6%.

Łatwo rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Łatwo ulega utlenieniu do aldehydu fenylooctowego, substancji o zapachu hiacyntów. Z chlorkiem wapnia i bezwodnikiem ftalowym daje podwójne połączenia. Przy ogrzewaniu z KOH ulega odwodnieniu dając styren. Alkohol fenyloetylowy otrzymać można jak następuje:

1. Z olejków różanych, otrzymywanych przez destylację płatków róży z parą wodną.

2. Z fenylooctanu etylu, przez redukcję za pomocą metalicznego sodu i alkoholu (wg D.R.P. 164294): 18,5 cz. wag. absolutnego alkoholu etylowego, redestylowanego znad wiórów wapniowych, miesza się z dobrze osuszonymi 3 cz. fenylooctanu etylowego $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$, dodaje 0,2 cz. metalicznego wapnia, a wreszcie wprowadza w przeciągu 20 minut 3,5 cz. metalicznego sodu. Operację tę prowadzi się pod chłodnicą zwrotną. Tem-

peratura wzrasta do ok. 120°C. Po wprowadzeniu całej porcji sodu ciecz miesza się jeszcze przez okres pół godziny, po czym przystępuje do rozłożenia mieszaniny. W tym celu zadaje się ją rozcieńczonym, 30-40%-owym alkoholem, a później wodą. Produkt oddestylowuje się z parą wodną. Z destylatu alkohol fenyloetylowy wyodrębnia się przez kilkakrotną ekstrakcję benzyną lub eterem. Po odpędzeniu rozpuszczalnika alkohol oczyszcza się przez destylację pod próżnią (temp. wrz./$_{11}$ 110°C). Wydajność ok. 65% teorii.

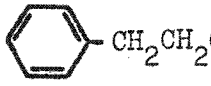
3. Z benzenu i tlenku etylenu, według reakcji Friedel-Craftsa:

$$C_6H_6 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} \xrightarrow[6^\circ C]{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_2OH$$

Jest to metoda współcześnie stosowana w przemyśle. Reakcję wykonuje się mieszając benzen z tlenkiem etylenu, w obecności bezwodnego i bardzo czystego chlorku glinu (ślady Fe obniżają wydajność). Mieszanina musi być dobrze chłodzona, gdyż optimum reakcji leży ok. 5-6°C. W temp. powyżej 8°C istnieje tendencja do tworzenia się produktów ubocznych (dwubenzyl). Wydajność procesu ok. 70% teorii. Ze względu na zmniejszenie ilości produktów ubocznych stosuje się duży nadmiar benzenu (10-40 cz. na 1 cz. tlenku etylenu) oraz rozcieńczanie tlenku etylenu azotem. Ilość $AlCl_3$ w stosunku do tlenku etylenu wynosi ok. 3*4 : 1.

Alkohol fenyloetylowy oraz jego estry znajdują zastosowanie przede wszystkim w perfumerii, w kompozycjach perfum i wód kwiatowych.

Alkohol fenylopropylowy



- syn.: alkohol hydrocynamonowy - występuje jako ester cynamonowy w storaksie oraz innych żywicach i balsamach. Przedstawia olej o zapachu hiacyntów, trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu. Temp. wrz. 235°C, d_{15} 1,007.

Alkohol fenylopropylowy otrzymać można jak niżej:

1. Z niektórych żywic naturalnych, przez ogrzewanie ich z kwasem mrówkowym. Towarzyszące, nienasycone domieszki (np. alkohol cynamonowy) ulegają polimeryzacji, zaś utworzony mrówczan fenylopropylu oddestylowuje się i poddaje hydrolizie za pomocą roztworu alkaliów.

2. Z cynamonianu etylowego, przez redukcję za pomocą metalicznego sodu i absolutnego alkoholu.

3. Z alkoholu cynamonowego, przez redukcję amalgamatem sodowym w obecności nadmiaru wody. Redukcję alkoholu cynamonowego przeprowadzić też można za pomocą gazowego wodoru pod ciśnieniem, w obecności katalizatora niklowego osadzonego na silika żelu.

Alkohol fenylopropylowy znajduje zastosowanie w perfumerii, głównie w postaci estrów.

Glikol etylenowy

- syn. etanodiol - stanowi najprostszy alkohol dwufunkcyjny. Przedstawia w stanie czystym bezbarwną, bezwonną, oleistą ciecz o słodkawym smaku. Temp. topn. -17,4°C do -11,5°C, temp. wrz./$_{760}$ 197,2°C, temp. wrz./$_{90}$ 140°C, temp. wrz./$_{27}$ 105°C.

W tabeli zestawiono gęstości czystego glikolu,w zależności od temperatury:

Tabela 3

T°C	d
0	1,1257
5	1,1226
10	1,1194
15	1,1162
20	1,1129
25	1,1095
50	1,0914
100	1,0522
150	1,0127
190	0,9811

Glikol etylenowy rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie i alkoholu, w eterze jednak rozpuszcza się bardzo słabo (ok.1%). Poniżej podano gęstości wodnych roztworów glikolu w temp.0°C:

Tabela 4

% zawartość glikolu	d_o
10	1,01512
20	1,02974
30	1,04537
40	1,06120
50	1,07538
60	1,08851
70	1,10003
80	1,11966
100	1,12570

Glikol etylenowy przez ogrzewanie do 250°C z $ZnCl_2$ daje aldehyd octowy, aldehyd krotonowy i wodę.

Glikol przy ogrzewaniu z kwasem azotowym ulega utlenieniu, dając kwas glikolowy, kwas glioksalowy i kwas szczawiowy. Mieszanka nitrująca daje azotan glikolu (tzw. dwunitroglikol), będący niebezpiecznym i bardzo gwałtownym środkiem wybuchowym zbliżonym do nitrogliceryny.

Przy ogrzewaniu glikolu z NH_4Cl do 300-400°C powstają kollidyny. Z glikolu, etylenochlorohydryny lub tlenku etylenu otrzymać można etery glikolowe, np. eter monometylowy $HOCH_2CH_2OCH_3$ (temp. wrz. 125°C), monoetylowy (temp. wrz. 135°C, d_{15} 0,936), dwuetylowy (temp. wrz. 123,5°C, d_{20} 0,848).
Etery te są dobrymi rozpuszczalnikami dla acetylocelulozy, nitrocelulozy, żywic i in.

Przez ogrzewanie glikolu z bezwodnikiem octowym, otrzymać można ester, dwuoctan glikolu (temp. wrz. 186°C, d_{20} 1,128, rozp. w temp. 20°C w 7 cz. wody). Dwuoctan glikolu jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem szeregu żywic (kopal, szelak), barwników (nigrozyna) i in.
Glikol etylenowy otrzymać można następującymi metodami:

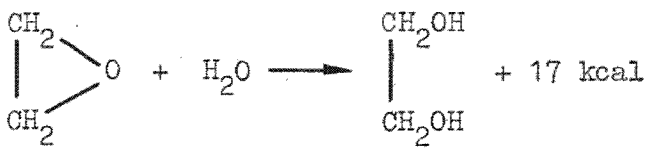
1. Z chlorku etylenu przez hydrolizę:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2\,HCl$$

Hydroliza chlorku etylenu nie idzie jednak gładko i łatwo. Ogrzewanie związku z sodą pod ciśnieniem atmosferycznym nie daje żadnych rezultatów. Hydrolizę chlorku etylenu za pomocą wody wykonać można przez ogrzewanie go pod ciśnieniem z 15-20-krotną ilością H_2O do 140-170°C. Hydroliza chlorku etylenu zachodzi jednak szybciej i dokładniej w obecności $NaHCO_3$, Na_2CO_3

Fe_2O_3, $Ca(OH)_2$ i in. Hydroliza zachodzi dość dobrze wobec stężonego roztworu octanu sodu, z dodatkiem Na_2CO_3 dla stworzenia wydatnie alkalicznego środowiska. Hydroliza bromku etylenu jest nieco łatwiejsza.

2. Z tlenku etylenu przez hydratację:



Tlenek etylenu reaguje z wodą już w temp. pokojowej, jednakowoż dość powoli. Pod ciśnieniem, w temp. 200°C reakcja może być znacznie przyspieszona. W przemyśle proces prowadzi się w ten sposób, że tlenek etylenu z 6-8-krotną ilością wody ogrzewa się pod ciśnieniem ok. 22 at do 160°C, po czym roztwór przepompowuje się do wieży wypełnionej pierścieniami Rashiga, w której panuje temperatura ok. 200°C. Operacje odbywają się w atmosferze azotu. Czas przebywania we wieży wynosi ok.30 minut. Następnie roztwór oziębia się do 100°C i redukuje ciśnienie, odpuszczając nieprzereagowany tlenek etylenu. Tlenek etylenu zawraca się do obiegu, zaś pozostały roztwór wodny zagęszcza się w wyparkach, po czym pod próżnią poddaje frakcjonowaniu. W obecności katalizatora kwaśnego (ok. 0'1% H_2SO_4) hydratacja tlenku etylenu zachodzi już gładko w temp. około 60°C.

Przy hydratacji tlenku etylenu uzyskuje się średnio, zależnie od warunków, ok. 85% glikolu etylenowego, 11% dwuetylenoglikolu $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, 3% trójetylenoglikolu $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ i ok. 1% glikoli wyższych. Przy pro-

wadzeniu reakcji w środowisku kwaśnym otrzymuje się mniejszą ilość produktów ubocznych.

Większą ilość glikolu dwuetylenowego uzyskać można w sposób podobny jako podano wyżej, z tym, że tlenek etylenu rozpuszcza się nie w czystej wodzie, ale w 50%-owym roztworze glikolu.

Glikol dwuetylenowy przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym do 150-160°C ulega odwodnieniu dając dioksan.

3. Z etylenu metodą Griesheim, przez bezpośrednie utlenienie roztworem $KMnO_4$.

4. Z chlorohydryny etylenowej, przez hydrolizę, polegającą na ogrzewaniu jej pod ciśnieniem z wodą:

$$HOCH_2CH_2Cl + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + HCl$$

Glikol w wielu wypadkach zastąpić można glicerynę. Używany jest jako medium chłodnicze do silników lotniczych, służy jako smar dla małych maszyn chłodniczych, stosowany jest w przemyśle tekstylnym i drukarskim do przyrządzania farb, na dużą skalę stosowany jest do produkcji materiałów wybuchowych (dwunitroglikol i polinitroglikole), używany jest do produkcji tworzyw sztucznych typu poliestrowego (politereftalan) i in.

Glikol butylenowy-1,3

$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH_2}$ - syn. 1,3-butanodiol, butol - przedstawia bezbarwną, słodkawą ciecz o temp. wrz.203°C (210°C), temp. wrz./$_{20}$ 114°C, d_{15} 1,0259. Związek jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, prawie nierozpuszczalny w eterze. Glikol butylenowy-1,3 przeprowadzany w fazie parowej, w temp. ok. 270°C, nad kwaśnym pirofos-

foranem sodowym przechodzi w butadien, która to reakcja jest na wielką skalę wykorzystywana w przemyśle kauczuku syntetycznego.

Glikol butylenowy-1,3 otrzymuje się z aldolu (patrz: aldol), przez redukcję w fazie ciekłej za pomocą wodoru,w obecności katalizatorów:

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$$

Proces przeprowadzany jest w technice we wieżach wysokości ok. 18 m, wypełnionych katalizatorem niklowym lub miedziowym, osadzonym na ziarnistym silika żelu. Do wież od góry wprowadza się w temp. 80-90°C aldol, który ścieka po wypełnieniu. Od spodu wtłacza się wodór pod ciśnieniem 100-300 at. Dołem wież odprowadza się surowy glikol butylenowy, który dla oczyszczenia poddaje się frakcjonowanej, próżniowej destylacji. 1,3-Butanodiol, poza zastosowaniem do produkcji butadienu,stanowi surogat gliceryny. Używany jest do wyrobu farb drukarskich, atramentów kopiowych, artykułów kosmetycznych, służy jako plastyfikator dla niektórych tworzyw i in.

Glikol butylenowy-1,4

$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ - syn. 1,4-butanodiol - przedstawia bezbarwną, higroskopijną ciecz.Związek rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie, rozpuszcza się w alkoholu,prawie wcale nie rozpuszcza się w eterze, węglowodorach alifatycznych i aromatycznych. Z roztworów wodnych związek wydziela się można za pomocą KOH.

Temp. topn. 16°C, temp. wrz. 229°C, d_{20} 1,069, lepkość/$_{20}$ 88,8 cP, stała dielektryczna/$_{20}$ 31, ciepło spalania 6684 kcal/kg, temp. kryt. 446°C, ciśn. kryt. 42 ata.

1,4-Butanodiol otrzymuje się w technice z 1,4-butinodiolu (patrz tamże), przez uwodornienie pod ciśnieniem ok. 300 at, w obecności katalizatora niklowo-miedziowego. Reakcja redukcji jest wybitnie egzotermiczna. Przy redukcji na 1 mol butinodiolu wydziela się ok. 69 kcal ciepła. Reakcję prowadzi się w temp. 120°C, w stalowych wieżach wypełnionych katalizatorem osadzonym na ziarnistym silika żelu. Na szczyt wież podaje się ciekły butinodiol, u spodu odbiera się surowy glikol butylenowy. Z 1 l ziarn katalizatora otrzymuje się średnio ok.3,5kg butylenoglikolu na dobę.

1,4-Butanodiol służy w przemyśle do otrzymywania czterowodorofuranu, butadienu, kwasu bursztynowego i in.

Glikol butylenowy-2,3

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ - syn. 2,3-butanodiol - występuje w trzech odmianach optycznych, jako: lewoskrętny, prawoskrętny i obojętny. Odmiana obojętna temp. topn. 34,4°C, temp. wrz. 182°C, d_{20} 0,9939, n_D^{25} 1,4366, lepkość w temp. 35°C 65,6 cP.

Odmiana lewoskrętna temp. topn. 19°C.

2,3-Butanodiol rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku.

2,3-Butanodiol powstaje np. w procesie fermentacji scukrzonych materiałów skrobiowych pod wpływem specjalnego typu drobnoustrojów (Aerobacter aerogans). Syntetycznie 2,3-butanodiol otrzymać można z 2,3-dwuchloro- lub 2,3-dwubromobutanu,

przez hydrolizę. 2,3-Butanodiol otrzymywany metodą fermentacyjną odgrywał pewną rolę jako surowiec do produkcji butadienu.

2-Butinodiol-1,4

$HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$ - przedstawia substancję o temp. topn. 58°C, temp. wrz./$_{1\ mm\ Hg}$ 105-108°C. Związek łatwo rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, trudno w eterze. Przy destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym łatwo ulega rozkładowi.

Butinodiol otrzymuje się z acetylenu i formaldehydu, pod ciśnieniem 5-15 at, w temp. 105°C, w obecności katalizatora w postaci acetylenków miedzi osadzonych na silika żelu. Butinodiol powstaje obok alkoholu propargilowego w wyniku metylolowania acetylenu:

$$CH\equiv CH + HCHO \longrightarrow CH\equiv C-CH_2OH \xrightarrow{HCHO} HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$$

Reakcję w technice prowadzi się we wieżach, średnicy ok. 1,5 m, wysokości ok. 16 m. Wieże obliczone są dla bezpieczeństwa na 100 at. Ich płaszcz pancerny zbudowany jest ze stali V-4A. Wieże reakcyjne w całości wypełnione są katalizatorem. Katalizator do procesu przyrządza się w sposób następujący: 4 cz. $Cu(NO_3)_2$ i 1 cz. $Bi(NO_3)_3$ (sole bizmutu stanowią inhibitor tworzenia się w czasie procesu niepożądanego kuprenu, który dezaktywuje katalizator, a nawet spowodować może zatkanie reaktora) rozpuszcza się w wodzie i roztworem tym nasyca dobrze uprzednio wysuszony silika żel. Po nasyceniu (masa katalityczna zawierać powinna ok. 12% Cu), ziarna kontaktu su-

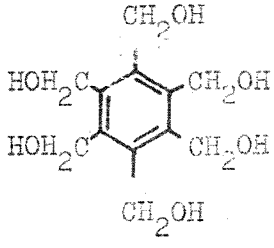
szy się i wypraża w temp. 400-500°C, w celu rozłożenia azotanów na tlenki,

Tak przygotowanym katalizatorem wypełnia się wieże reakcyjne i w temp. 60-80°C napaja rozcieńczonym roztworem formaldehydu, pod wpływem którego CuO redukuje się do Cu_2O. Wreszcie przez masę katalityczną rozpoczyna się cyrkulowanie 10%-ego acetylenu, rozcieńczonego 90%-ami azotu, pod ciśnieniem 5 at. W czasie cyrkulacji stopniowo, w przeciągu 24 godzin, podwyższa się stężenie acetylenu w gazie obiegowym do 85-90%, zwiększając stopniowo temperaturę do 100-105°C. Katalizator we wieżach zraszany jest 8-10%-owym roztworem aldehydu mrówkowego. Syntezę prowadzi się przy pH 4-5. Warunkiem bezpiecznego i prawidłowego biegu procesu jest obfite i równomierne zraszanie wypełnienia wież (katalizatora) roztworem formaldehydu, co przy dużej wysokości wież nie jest łatwe, gdyż jak wiadomo, ciecze we wieżach mają tendencję do spływania na boki i tworzenia kanałów uprzywilejowanych przy ścianach aparatu. Mało pomagają tu nawet umieszczane powszechnie w skruberach pierścienie spływowe. Warunkiem równomiernego rozprowadzania cieczy w reaktorze jest bardzo równomierne i dość luźne usypanie masy kontaktowej. Reakcja syntezy butinodiolu jest egzotermiczna (wydziela się ok. 55 kcal/mol produktu). Temperaturę w reaktorze utrzymuje się na właściwym poziomie zraszając reaktor roztworem formaliny o temp. 70-80°C i wprowadzając do dołu zimny acetylen. Wzrost temperatury powyżej 120°C pwoduje wydatne tworzenie się kuprenu, czego i tak w zupełności trudno uniknąć. W rezultacie syntezy uzyskuje się ok. 92% butinodiolu i 5-6% alkoholu propargilowego, w postaci rozcieńczonego roztworu wodnego. Wodę z roztworu odpędza się azeotropowo. Produkty roz-

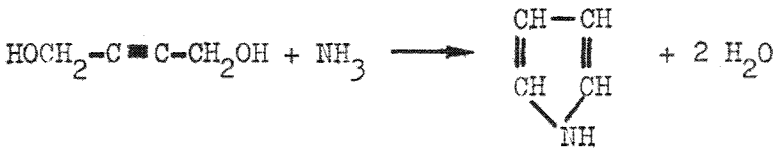
dziela się na drodze próżniowej destylacji frakcjonowanej. Katalizator pracuje przez okres ok. 3 miesięcy, po czym wyjmowany jest z wieży z zastosowaniem odpowiednich środków bezpieczeństwa (wybuchowe acetylenki) i poddawany jest wypalaniu w strumieniu powietrza, w temp. 500-600°C. W czasie wypalania, wytworzony kupren spala się, zaś acetylenki przechodzą w tlenki. Po ochłodzeniu katalizator odsiewa się od pyłu, po czym uzupełnia świeżą porcją i powtórnie ładuje do reaktora.
W sposób ten regeneruje się ok. 50% katalizatora.

Butinodiol jest ważnym półproduktem, pozwalającym na uzyskiwanie szeregu cennych związków.
Np. poddawany redukcji katalitycznej pod ciśnieniem 300 at tworzy 1,4-butanodiol (1,4-butylenoglikol), stanowiący punkt wyjścia do otrzymywania czterowodorofuranu, butadienu, butyrolaktonu, kwasu bursztynowego, żywic poliuretanowych i in.

Selektywna redukcja butinodiolu prowadzi do 1,4-butenodiolu. Butinodiol przy ogrzewaniu przez ok. 30 godzin w roztworze wodnym z niklem Raney'a ulega trimeryzacji, dając z wydajnością ok. 30% sześciometylolobenzen:

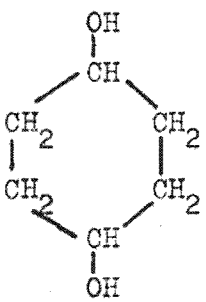


Butinodiol przepuszczany w fazie parowej wraz z amoniakiem nad katalizatorem złożonym z 95% Al_2O_3 i 5% ThO_2, w temp. 300°C, daje pirol:



Butindiol odgrywa bardzo ważną rolę we współczesnym przemyśle chemicznym.

Chinit



- syn.: 1,4-cykloheksanodiol - przedstawia bezbarwną substancję, łatwo rozpuszczalną w wodzie, alkoholu, acetonie, słabo w eterze i chloroformie. Związek istnieje w dwóch odmianach: cis o temp. topn. 102°C i trans o temp. topn. 139°C. Wyodrębnienie poszczególnych odmian może być przeprowadzone na zasadzie rozdziału ich octanów: dwuoctan odmiany cis topi się w temp. 35°C, odmiany trans w temp. 103°C.

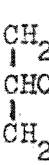
Chinit destyluje bez rozkładu. Pod wpływem $KMnO_4$ zmianie nie ulega. Mieszanina chromowa utlenia go do chinonu.

Chinit otrzymać można jak niżej:

1. Z hydrochinonu, przez katalityczną redukcję pod ciśnieniem, za pomocą gazowego wodoru.

2. Z cykloheksanodionu, przez redukcję amalgamatem sodu.

Gliceryna



- syn. propanotriol, glicerol, nazwa łac. glicerinum, jest najprostszym alkoholem trójfunkcyjnym. Stanowi bezbarwną, bezwonną, oleistą ciecz, o słodkawym smaku, temp. wrz. 290°C, temp. wrz./$_{50}$ 210°C, temp.

wrz./$_{12}$ 179,5°C, temp. wrz./$_{0,056}$ 116°C, d_{15} 1,265, n_D^{20} 1,4729.

Gliceryna w stanie czystym pozwala się pod ciśnieniem atmosferycznym destylować bez rozkładu, zawierająca nieco wody lub innych zanieczyszczeń przy destylacji częściowo się rozkłada. W temp. poniżej 0°C krzepnie z wydzieleniem rombowych kryształów, które topią się w temp.17°C. Gliceryna łatwo ulega przechłodzeniu i przy krystalizacji trzeba ją zaszczepić jej kryształkami. Gliceryna w temp. ok. 120°C ma już dość wysoką prężność pary, a w temp. ok. 160°C wyparowuje w dość szybkim czasie. Prężność pary gliceryny w temp. 100°C = 64 mm Hg. Gliceryna jest higroskopijna i przyciąga wodę z powietrza. Z wodą i alkoholem miesza się w każdym stosunku, aczkolwiek w wielu cieczach organicznych rozpuszczeniu nie ulega.Np. prawie wcale nie rozpuszcza się w eterze. Gliceryna jest lotna z parą wodną, z małymi stratami można ją jednak zatężyć pod ciśnieniem atmosferycznym do koncentracji 50%. Załączona tabela obrazuje gęstości wodnych roztworów gliceryny:

Tabela 5

% Gliceryny	$d_{20°C}$	% Gliceryny	$d_{20°C}$	% Gliceryny	$d_{20°C}$
5	1,010	40	1,0991	75	1,1942
10	1,0221	45	1,1126	80	1,2077
15	1,0344	50	1,1261	85	1,2217
20	1,0469	55	1,1398	90	1,2347
25	1,0597	60	1,1534	95	1,2480
30	1,0727	65	1,1670	98	1,2558
35	1,0859	70	1,1806	100	1,2612

Stężona, wysokoprocentowa gliceryna (98-99%) nosi nazwę gliceryny dynamitowej i używana bywa w przemyśle materiałów wybuchowych do wyrobu nitrogliceryny (trójazotanu).

Zależnie od stężenia gliceryny bardzo silnie zmienia się lepkość jej roztworów. Na podstawie lepkości roztworów gliceryny można z dość dużym przybliżeniem określić jej procentową zawartość. Poniżej zestawiono te zależności:

Tabela 6

% gliceryny	Lepkość w cP przy 20°C	Lepkość w cP przy 25°C
50	6,05	5,41
60	10,96	8,82
70	22,94	17,96
80	62,00	45,86
90	234,60	163,60
95	545,00	366,00
100	1499,00	945,00

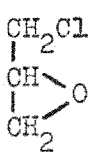
Lepkości gliceryny jak widać bardzo silnie zmieniają się z temperaturą.

Glicerynę otrzymał po raz pierwszy w r. 1779 Scheele, zmydlając naturalny tłuszcz zwierzęcy. Gliceryna występuje w przyrodzie pospolicie w wielu naturalnych tłuszczach zwierzęcych i roślinnych (masło, smalec, łój, olej kokosowy). Tłuszcze zawierają glicerynę w postaci estrów wyższych kwasów alifatycznych, jak kwas palmitynowy, olejowy, stearynowy i in. Estry gliceryny noszą nazwę glicerydów. Tłuszcze są więc trójglicerydami, przy czym grupy alkoholowe gliceryny zestryfikowane być mogą jednakowymi lub różnymi resztami kwasowymi.

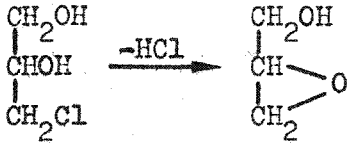
Gliceryna utleniana łagodnie (np. rozcieńczonymi HNO_3 lub bromem) daje glicerozę, mieszaninę aldehydu glicerynowego $CH_2(OH)CH(OH)CHO$ i dwuoksyacetonu $CH_2(OH)COCH_2(OH)$. Silniejsze środki utleniające (stężony HNO_3, $KMnO_4$) przeprowadzają ją w kwasy, wśród których wykryto jednokarboksylowy kwas glicerynowy $CH_2(OH)CH(OH)COOH$ i dwukarboksylowy kwas tartronowy (hydroksymalonowy) $HOOCCH(OH)COOH$. Ciała odwadniające przeprowadzają glicerynę przy silniejszym ogrzewaniu w akroleinę $CH_2=CHCHO$, odznaczającą się przykrą wonią. Akroleina dosyć często powstaje jako produkt rozkładu gliceryny. Od niej pochodzi charakterystyczny, nieprzyjemny zapach przypalonego tłuszczu. Rozmaite grzybki i bakterie łatwo rozwijają się w roztworach glicerynowych, wytwarzając alkohol etylowy, butylowy, kwasy tłuszczowe itp. Gliceryna tworzy łatwo alkoholany, zwane gliceratami. Rozpuszczalność licznych tlenków metalicznych (np. ołowiu) w glicerynie polega prawdopodobnie na tworzeniu się gliceratów. Działaniem suchego chlorowodoru na glicerynę w odpowiednich warunkach otrzymać można pochodne zwane chlorohydrynami gliceryny:

CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl
$CHOH$	$CHOH$	$CHCl$	$CHCl$
CH_2OH	CH_2Cl	CH_2OH	CH_2Cl
monochlorohydryna	dwuchlorohydryny		trójchlorohydryna (trójchloropropan)

Przez odszczepienie cząsteczki HCl z dwuchlorohydryny otrzymuje się epichlorohydrynę gliceryny



Przez odszczepienie chlorowodoru z jednochlorohydryny (np. działaniem alkoholowego roztworu KOH) powstaje bezwodnik gliceryny, glicyd, stanowiący swego rodzaju odpowiednik tlenku etylenu:

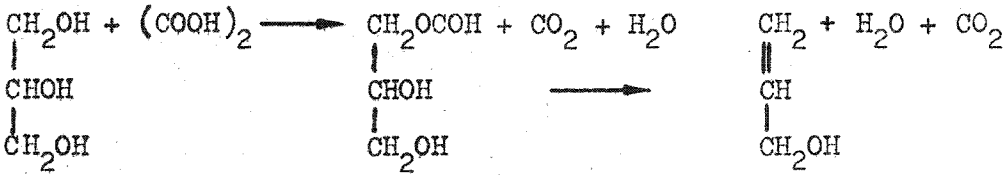


Glicyd stanowi nietrwałą ciecz rozkładającą się przy destylacji, działającą silnie redukująco.

Bromowodór z gliceryną daje bromohydryny. Jodowodór nie daje jodohydryn, lecz wytwory ich rozkładu (jodek allilu, propylen). Dwujodohydrynę otrzymać można z dwuchlorohydryny i jodku potasu.

Mieszanina stężonego kwasu azotowego i siarkowego przeprowadza glicerynę w ester, zwany niewłaściwie nitrogliceryną $C_3H_5(ONO_2)_3$.

Glicerydy kwasów organicznych powstają przy ogrzewaniu gliceryny z kwasami. Tylko kwas szczawiowy nie daje w tych warunkach szczawianu gliceryny, lecz rozkłada się na bezwodnik węglowy i kwas mrówkowy, który z gliceryną wytwarza mrówczan gliceryny (forminę). Ten rozpada się przy dalszym ogrzewaniu na wodę, bezwodnik węglowy i alkohol allilowy:



Estry glicerynowe kwasu octowego noszą nazwę acetyn, kwasu masłowego butyryn, kwasu palmitynowego palmityn itd.

Glicerynę otrzymać można wieloma metodami:

1. Metodą najstarszą, niemniej jednak do dziś aktualną i praktykowaną, polegającą na zmydlaniu tłuszczów. Proces prowadzi się głównie w celu fabrykacji mydeł i stearyny, glicerynа zaś jest odzyskiwana z ługów jako produkt uboczny. Glicerynа pochodzenia tłuszczowego nosi nazwę glicerynу saponifikacyjnej. Gliceryna w tłuszczach stanowi ok. 9%.

Zmydlanie tłuszczów prowadzone być może różnymi metodami. Tłuszcz rozszczepiać można przez ogrzewanie z kwasami mineralnymi. Otrzymuje się wówczas kwaśny roztwór glicerynу oraz wolne, nierozpuszczalne w wodzie kwasy tłuszczowe. Zmydlanie odbywać się też może na drodze enzymatycznej, katalitycznej (proces Twitschella), albo wreszcie za pomocą tlenków metalicznych (ZnO, MgO) lub alkaliów. W technice, jak wspomniano, zmydlanie tłuszczów połączone jest zazwyczaj z produkcją mydła i przeprowadzane za pomocą roztworu alkaliów (NaOH) lub odczynnika Twitschella. Pozostały po wysoleniu mydła roztwór zawiera 10-12% glicerynу, obok rozpuszczonych soli i zanieczyszczeń organicznych (resztki niewysolonego mydła, tłuszcze niezmydlające się, albuminoidy). Surowy, zwykle alkaliczny roztwór poddaje się oczyszczaniu, a następnie destylacji. Kwaśne ługi z procesu Twitschella specjalnie alkalizuje się za pomocą $Ca(OH)_2$. Oczyszczanie ługów prowadzi się przez ogrzewanie ich z dodatkiem 5-15% węgla odbarwiającego. Dobre rezultaty osiąga się też przy użyciu siarczanu glinu. Zanieczyszczenia opadają i zostają odsączone. Często prowadzi się tzw. doneutralizację (zobojętnianie wtórne do zawartości 0,01% alkaliów) i ponowne sączenie z niewielkim dodatkiem masy papierowej ułatwiającej klarowanie się płynu. Bielenie roztworów odbywa się

niekiedy za pomocą SO_2 lub hydrosulfitu, który dodawany jest w ilości 0,5% w temp. 90-100°C.

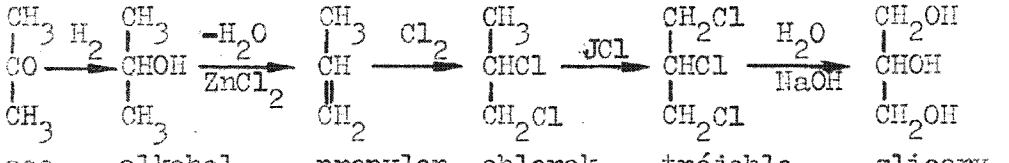
Do rafinacji i produkcji czystej gliceryny nadają się najlepiej ługi z procesu Twitschella. Najtrudniejsze do oczyszczenia są ługi ze zmydlania alkalicznego. Ługi sklarowane przy użyciu $Al_2(SO_4)_3$ i odbarwione na węglu aktywnym poddaje się odparowywaniu celem zagęszczenia. Straty gliceryny przy destylacji wynoszą 1-5%. Proponowano oczyszczanie ługów glicerynowych przez przedmuchiwanie ich ozonizowanym powietrzem. Powstają wówczas związki łatwiej się osadzające (hydroksykwasy i in). Praktykowano też postępowanie polegające na rozcieńczaniu ługów alkoholem i wymrażaniu. Mieszaninę kryształów lodu i soli oddzielano na prasach, zaś alkoholowy roztwór gliceryny poddawano frakcjonowaniu. Dziś oczyszczone ługi glicerynowe podgęszcza się w trójstopniowych aparatach wyparnych, co pozwala na uniknięcie strat i ok. 50%-owe zmniejszenie zużycia energii. Techniczna gliceryna może posiadać barwę żółtą do czerwono-brunatnej. Najczystsze gatunki gliceryny do celów farmaceutycznych uzyskuje się przez wysokopróżniową destylację stężonej gliceryny technicznej. W aparatach destylacyjnych oprócz elementów ogrzewających płyn, są również wbudowane wężownice do podgrzewania ekspandujących par. Destylat w razie potrzeby można dodatkowo odbarwiać węglem aktywnym. Destylację najczęściej prowadzi się do uzyskania suchej pozostałości, tzw. smoły glicerynowej. Smoła ta zawiera jeszcze ok. 25% gliceryny. Część tej gliceryny można z niej wyodrębnić przez ekstrakcję wodą. Smoła glicerynowa stosowana była do wyrobu mas izolacyjnych. Ilość pozostałości destylacyjnej waha się od 2-20%, zależnie od pochodzenia gliceryny surowej (przy glicerynie fermentacyjnej nawet do 45%).

2. Przez fermentację cukru (met. niemiecka z r. 1916-18). Przy zwykłej fermentacji alkoholowej powstaje ubocznie ok. 3% gliceryny. Proponowano glicerynę z pozostałości po oddestylowaniu alkoholu ekstrahować na gorąco alkoholem amylowym. Później przekonano się, że przebieg fermentacji przez dodatek siarczynów wiążących aldehyd octowy przestawić można w kierunku tworzenia się większych ilości gliceryny. Np.1 kg cukru rozpuszcza się w 10 l wody, dodaje 400 g Na_2SO_3, 100 g drożdży oraz kilka gramów soli stanowiących pożywkę dla drożdżowych komórek (np. fosforan amonu). Fermentacja prowadzona w temp. 30°C jest ukończona po upływie 36 godzin. W wyniku procesu otrzymuje się 300 g alkoholu, 230 g gliceryny, 50 g aldehydu octowego oraz 420 g CO_2.

Według niektórych patentów polecają stosować zamiast czystego Na_2SO_3 mieszaninę Na_2SO_3 z $NaHSO_3$ o składzie dającym w roztworze reakcję obojętną ma lakmus. Wydajność gliceryny ma wówczas pono wzrastać do 42%, obok 21,8% aldehydu i 4,5% alkoholu.

W skali przemysłowej do fermentacji na glicerynę używa się jako surowca melasy. Po odpędzeniu alkoholu i aldehydu pozostałość przerabia się na glicerynę normalną drogą, opisaną w p.1.

3. Z acetonu, klasyczną metodę Friedel-Sílva (1873) podług schematu:



aceton — alkohol izopropylowy — propylen — chlorek propylenu — trójchloropropan — gliceryna

Metoda ma jedynie znaczenie naukowe.

4. Metodą Shell Chemical Co (1937-1947) z propylenu, w myśl reakcji:

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{550^\circ C} CH_2Cl-CH=CH_2 + HCl$$

propylen — chlorek allilu

$$CH_2Cl-CH=CH_2 + NaOH \longrightarrow HOCH_2-CH=CH_2$$

alkohol allilowy

$$HOCH_2-CH=CH_2 + HOCl \xrightarrow{0^\circ C} HOCH_2-CH(OH)-CH_2Cl$$

chlorohydryna gliceryny

$$HOCH_2-CH(OH)-CH_2Cl + NaOH \longrightarrow HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH + NaCl$$

Przebiegająca na początku reakcja chlorowania propylenu jest o tyle interesująca i niecodzienna, że chlor nie podstawia podwójnego wiązania, lecz atakuje grupę metylową. Chlorowanie prowadzące do tego rezultatu odbywa się bez katalizatorów w temp. 500-580°C. Propylen znajduje się w mieszaninie z chlorem w dużym nadmiarze (7:1). Wydajność tej reakcji dochodzi do 85%. Jako produkt uboczny powstaje dwuchloropropan. Gazy poreakcyjne uwalniane są od chlorowodoru we wieży zraszanej wodą. Chlorki propylenu oddziela się od gazu nieprzereagowanego przez wypłukiwanie naftą. Później rozdziela się je przez frakcjonowaną detylację. Propylen zawraca się do obiegu. W dalszym ciągu przeprowadza się hydrolizę chlorku allilu do alkoholu allilowego. Dokonuje się tego systemem ciągłym, w temp. 100-150°C, pod ciśnieniem ok. 14 at. W czasie hydrolizy ważne jest zachowanie odpowiedniego stężenia chlorku allilu; gdy będzie one za małe, to wzrosną nadmierne koszty wydzielenia alkoholu allilowego, gdy stężenie jest za duże, to reakcja idzie w kierunku tworzenia się eteru dwuallilowego $(CH_2=CH-CH_2)_2O$.

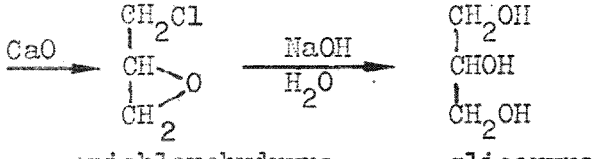
Optimum stężenia przedstawia roztwór ok. 10%-owy. Zmydlanie odbywa się pod wpływem NaOH, przy czym przestrzeganie pH odgrywa niepoślednią rolę. Wydajność hydrolizy przewyższa 90%. Wodny roztwór alkoholu allilowego poddawany jest dalej działaniu gazowego chloru (chlor z wodą tworzy kwas podchlorawy) w temp. 0-10°C, przy czym powstaje chlorohydryna gliceryny jako produkt addycji kwasu podchlorawego i alkoholu allilowego. Reakcja prowadzona jest we wieży zraszanej wodnym roztworem alkoholu allilowego. Od spodu wieży wchodzi chlor. Zapewnić należy dobre odprowadzanie ciepła reakcji. Produkt chlorowania (wydajność ok. 92%) poddaje się zaraz hydrolizie z użyciem 10%-ego NaOH (z dodatkiem 1% Na_2CO_3) w temp. 150°C, przez ok. 30 minut.

Surowa gliceryna zatężana jest wstępnie w wyparkach, po czym poddawana jest ekstrakcji ksylenem i frakcjonowanej destylacji pod próżnią.

5. Metodą podobną do opisanej wyżej, wychodzącą również z propylenu, jednakowoż omijającą stadium hydrolizy chlorku allilu:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HOCl} CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH){-}CH_2Cl \longrightarrow$$

dwuchlorohydroksypropan
(dwuchlorohydryna gliceryny)



epichlorohydryna gliceryny

gliceryna

Tu chlorek allilu poddaje się bezpośrednio działaniu chloru i wody (kwasu podchlorawego), bez przechodzenia przez stadium alkoholu allilowego. Przy dokładnej kontroli pH uzyskuje się z wydajnością 95% 1,3-dwuchloro-2-hydroksypropan, który pod działaniem mleka wapiennego daje epichlorohydrynę gliceryny. Epichlorhydryna oddestylowana i hydrolizowana ługiem sodowym daje glicerynę.

6. Z acetylenu, poprzez alkohol propargilowy:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[Cu_2C_2]{HCHO} CH{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CHCH_2OH \xrightarrow{HOCl}$$

acetylen — alkohol propargilowy — alkohol allilowy

$$\longrightarrow CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2OH$$

chlorohydryna gliceryny — gliceryna

Acetylen przeprowadzany w temp. ok. 100°C z formaldehydem nad katalizatorem w postaci acetylenków miedzi osadzonych na silikażelu, pod ciśnieniem ok. 5 at daje alkohol propargilowy. Alkohol ten poddany selektywnemu uwodornieniu daje alkohol allilowy, a ten pod wpływem gazowego chloru i wody, podobnie jak w metodzie opisanej w p. 4, przechodzi w chlorohydrynę gliceryny, która hydrolizowana daje glicerynę.

7. Z alkoholu allilowego, przez przyłączenie cząsteczki wody utlenionej, w obecności czterotlenku osmu OsO_4 jako katalizatora. Obecnie hydroksylowanie alkoholu allilowego za pomocą wody utlenionej prowadzi się w temp. 40-80°C wobec kwasu wolframowego, który pod wpływem H_2O_2 daje kwas nadwolframowy, rozpuszczalny w układzie i dobrze katalizujący proces hydroksylowania. Wydajność hydroksylowania 80-90%.

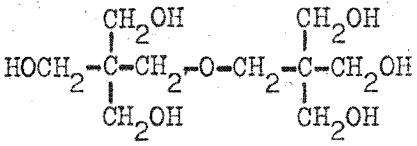
Glicerynę w roztworach oznacza się analitycznie metodą dwuchromianową. Gliceryna jest w czasach dzisiejszych związkiem bardzo cennym i jak kiedyś była tylko produktem ubocznym w przemyśle mydlarskim, to obecnie stała się ważnym produktem wielkiego przemysłu organicznego. Istnieje, jak oceniają niektórzy, blisko 1500 różnych zastosowań gliceryny. Gliceryna w dużych ilościach zużywana jest przez przemysł materiałów wybuchowych do wyrobu dynamitu. Poza tym służy do estryfikacji z wyższymi kwasami alifatycznymi w celu syntezy tłuszczów, znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik, jako plastyfikator w przemyśle gumowym, jako środek konserwujący, służy do produkcji żywic gliptalowych, używana jest w kosmetyce do produkcji past do zębów i różnych maści, służy jako surowiec do produkcji chlorohydryn, dwuoksyacetonu, akroleiny, chinoliny i in.

Pentaerytryt

$HOCH_2-C(CH_2OH)_3$ - syn.: czterometylolometan - odkryty został przez Tollensa i Wieganda w r. 1891. Jest czterofunkcyjnym alkoholem pierwszorzędowym. Jest prawdopodobnie całkowicie nietoksyczny. Powoduje jedynie u osób z nim stale pracujących pewne obniżenie ciśnienia krwi.

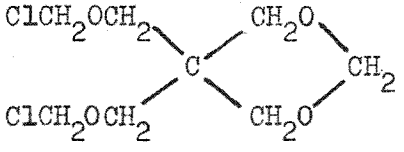
Pentaerytryt przedstawia bezbarwne kryształy o temp. topn. 253°C, d 1,395, miernie rozpuszczalne w wodzie zimnej (5,3% w temp. 18°C, 6,5% w temp. 25°C), dobrze w gorącej (42% w temp. 96°C).

Pentaerytryt przy ogrzewaniu w stanie stopionym ulega częściowo autokondensacji, dając dwupentaerytryt i trójpentaerytryt.



Pentaerytryt przy ogrzewaniu w temp. 270-280°C w obecności miedzi lub glinu rozkłada się dając izobutenol, metyloakroleinę, metanol, HCHO.

Pentaerytryt pod wpływem formaldehydu i HCl daje związek o budowie:



Pod wpływem mieszaniny nitrującej pentaerytryt przechodzi w czteroazotan, zwany pentrytem, stanowiący silny materiał wybuchowy typu kruszącego (temp. topn. 138-140°C).

Czterooctan pentaerytrytu temp. topn. 84°C, czterochlorooctan temp.topn.70°C, czteroglikolan (otrzymywany przez hydrolizę czterochlorooctanu w roztworze metanolowym za pomocą stechiometrycznej ilości NaOH) temp. topn. 159°C.

Pentaerytryt otrzymuje się z mieszaniny aldehydu octowego i mrówkowego (w stosunku molowym 1:5), w obecności mleka wapiennego (1-1,5 mola na mol aldehydu octowego) lub tlenku magnezu, np.:

w temperaturze ok. 20°C wprowadza się mieszając 50 g aldehydu octowego do 500 g 30%-owej formaliny, po czym dodaje 1000 cm^3 wody i 80 g CaO (temp. nie wyżej 25°C). Po upływie 45 minut mieszania w temperaturze pokojowej całość ogrzewa się przez

2-2,5 godziny do 55°C. Następnie zobojętnia się wapno kwasem siarkowym, odfiltrowuje od wydzielonego gipsu i zatęża do krystalizacji. Surowe kryształy rozpuszcza się ponownie, wygotowuje z węglem aktywowanym, filtruje ponownie i poddaje krystalizacji. Ubocznie w procesie powstają ciała woskowe i dwupentaerytryt. W opisanym procesie aldehyd octowy najpierw ulega metylolowaniu pod działaniem formaldehydu dając aldehyd trójmetylolooctowy, który reaguje dalej w myśl reakcji Cannizzaro z nową cząsteczką formaldehydu, dając pentaerytryt:

$$CH_3CHO + 3\ HCHO \longrightarrow (HOCH_2)_3C\text{-}CHO$$

$$(HOCH_2)_3C\text{-}CHO + HCHO + H_2O \longrightarrow C(CH_2OH)_4 + HCOOH$$

Potwierdzeniem przedstawionej teorii mechanizmu reakcji jest fakt znalezienia wśród produktów reakcji kwasu mrówkowego.

Pentaerytryt znajduje zastosowanie do otrzymywania żywic gliptalowych i modyfikacji olejów schnących, służy do wyrobu materiałów wybuchowych, używany jest jako komponent do sieciowania poliestrów i poliuretanów etc.

Sorbit

- należy do heksytów, tj.sześciowodorotlenowych alkoholi. Stanowi bezbarwną substancję, krystalizującą z 1 cz. H_2O. Temp. topn. 55°C. Związek ogrzewany do 100°C traci wodę krystalizacyjną. Temp. topn. związku bezwodnego 110°C. Sorbit ma smak słodki. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, trudno w zimnym alkoholu, nieco lepiej w gorącym.

Sorbit jest spotykany w przyrodzie. Występuje w owocach jarzębiny, znajduje się w śliwkach, wiśniach, czereśniach, gru-

szkach. Sorbit syntetycznie otrzymać można z glukozy przez redukcję. Redukcję wykonuje się elektrolitycznie lub za pomocą gazowego wodoru, pod ciśnieniem 200 at, w temp. 180-200°C, w obecności niklu Raney a jako katalizatora. Dla produkcji sorbitu opracowane zostały metody periodyczne i ciągłe.

Sorbit pod nazwą "Sionon" znalazł zastosowanie jako namiastka cukru dla diabetyków. Sorbit stanowi ważny surowiec chemiczny do produkcji witaminy C, używany jest w przemyśle kosmetycznym jako składnik maści i kremów, past i mydeł (uzupełnia działanie gliceryny, gdyż ma lepsze powinowactwo do skóry), stosowany jest w przemyśle spożywczym (zwiększa trwałość produktów przy ich przechowywaniu). Sorbit używany bywa w przemyśle tekstylnym do apretur, stanowi dodatek przy produkcji niektórych gatunków papieru, służy w przemyśle tworzyw sztucznych do wyrobu plastyfikatorów oraz produkcji żywic alkidowych.

FENOLE

- Są to połączenia aromatyczne, w których jeden lub kilka atomów wodoru w pierścieniu podstawionych zostało grupą hydroksylową. Fenole mające jedną grupę hydroksylową nazywamy fenolami jednofunkcyjnymi, fenole zawierające dwie grupy OH są to fenole dwufunkcyjne itd.

Jeżeli grupa OH znajduje się nie w pierścieniu aromatycznym, ale w bocznym łańcuchu alifatycznym, mówimy wówczas o alkoholach aromatycznych. Fenole są to ciecze lub ciała stałe, często obdarzone silną i charakterystyczną wonią. Tylko najniższe fenole są w wodzie rozpuszczalne. Wszystkie prawie fenole rozpuszczają się w alkoholu i eterze. Pod względem budowy chemicznej fenole przypominać mogą alkohole trzeciorzędowe, gdyż hydroksyl wiąże się w obydwóch przypadkach z węglem pozbawionym wodorów. Jednakowoż własności chemiczne fenoli znacznie odbierają od własności alkoholi. Fenole mogą przypominać trzeciorzędowe alkohole tylko tym, że mogą tworzyć etery i estry oraz przy utlenianiu nie dają ketonów czy aldehydów. Fenole pod wpływem czynników odwadniających nie ulegają wewnętrzcząsteczkowej dehydratacji.

Fenole różnią się od alkoholi przede wszystkim kwasowym charakterem. Jakkolwiek fenole należą do kwasów słabych, to jednak ich charakter kwasowy jest niezaprzeczony. Fenole, nawet nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się łatwo w wodnych roztworach alkaliów, dając sole zwane fenolami, które są trwałe-

(w przeciwieństwie do alkoholanów). W zwykłej temperaturze fenolany pod działaniem CO_2 rozkładają się, co dowodzi, że kwas węglowy jest kwasem silniejszym od fenoli i wypiera je z ich soli:

$$2\ ArONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ ArOH + Na_2CO_3$$

Z wymienionego powodu fenole nie rozpuszczają się w roztworach sody. Trzeba jednak podkreślić, że w temperaturach wyższych (ok. 170°C) niektóre fenole stają się kwasami silniejszymi od CO_2 i zaczynają się rozpuszczać w roztworach sody, wypierając dwutlenek węgla. Kwasowe własności fenoli zawdzięcza się elektroujemnemu wpływowi rdzenia benzenowego.

Podstawniki ujemne obecne w pierścieniu aromatycznym (np. chlorowce, a specjalnie grupy nitrowe) potęgują kwaśny charakter grupy fenolowej, o ile znajdują się w stosunku do niej w położeniu orto lub para. I tak np. o- lub p- chlorofenol lub nitrofenol są mocniejszymi kwasami jak sam fenol, zaś 2,4,6-trójnitrofenol, zwany kwasem pikrynowym, dorównuje stopniem dysocjacji zwykłym kwasom karboksylowym.

Fenole z powodu kwaśnego charakteru tylko z trudnością wytwarzają estry, tj. wymieniają wodór grupy OH na rodnik kwasowy. Pod wpływem wolnych kwasów estryfikacji nie ulegają. Organiczne estry fenoli powstają w wyniku działania bezwodników kwasowych na fenole, bądź działaniem chlorków kwasowych na fenolany. Estryfikacja fenoli przez działanie chlorku kwasowego (np. chlorku benzoilu) na wodny roztwór fenolanu sodowego nosi nazwę reakcji Schotten-Baumann i służy często do określania grup OH obecnych w pierścieniu aromatycznym. Zamiast acylowania fenoli chlorkami kwasowymi w środowisku alkalicz-

nym, niektórzy autorzy zalecają wykonanie tej reakcji w roztworze bezwodnej pirydyny.

Estry fenoli względnie łatwo ulegają hydrolizie, co również dowodzi kwaśnego charakteru grupy fenolowej.

Działaniem pirosiarczanu potasowego na stężony roztwór fenolanu potasu uzyskać można siarczan fenylopotasowy:

$$C_6H_5OK + K_2S_2O_7 \longrightarrow C_6H_5OSO_3K + K_2SO_4$$

Wolny kwas fenylosiarkowy otrzymany jednak nie został.

Jeżeli dwutlenkiem węgla działa się pod niewielkim ciśnieniem na suche, ogrzane fenolany sodowe, wówczas początkowo otrzymać można odpowiednie węglany fenylosodowe:

$$C_6H_5ONa + CO_2 \longrightarrow C_6H_5OCOONa$$

Zarówno siarczany, jak i węglany fenylowe ogrzewane w stanie suchym ulegają przegrupowaniu, polegającemu na migracji grupy sulfonowej lub karboksylowej do węgla pierścienia aromatycznego w położenie orto (ewent. para) w stosunku do grupy OH. Fakt ten wykorzystany został np. do otrzymywania kwasu salicylowego metodą Kolbe.

Działaniem chlorków alkilowych na fenolany otrzymać można etery fenoli, odznaczające się często intensywnym zapachem (np. anizol $C_6H_5OCH_3$, fenetol $C_6H_5OC_2H_5$).

Fenole ulegają reakcji kondensacji Reimera, tj. ogrzewane w środowisku alkalicznym z chloroformem wytwarzają hydrooksyaldehydy. W ten sposób otrzymać można np. aldehyd salicylowy:

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 3\ KOH \longrightarrow C_6H_4\begin{<}{CHO \atop OH} + 3\ KCl + 2\ H_2O$$

Podobnie reagują fenole z czterochlorkiem węgla, pod wpływem którego przy ogrzewaniu w środowisku alkalicznym dają odpowiednie fenolokwasy:

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 4\ KOH \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + 4\ KCl + 2\ H_2O$$

Fenole dość łatwo ulegają utlenianiu, przy czym zależnie od warunków, wytwarzać mogą różne produkty. Np.przy stapianiu fenoli z alkaliami lub utlenianiu ich wodą utlenioną powstawać mogą fenole wielofunkcyjne (np. z kwasu karbolowego pirokatechina i in.). Fenole dwufunkcyjne z grupami OH usytuowanymi w położeniu orto lub para przy utlenianiu wytwarzają połączenia o charakterze dwuketonów, zwane chinonami.

Niemal wszystkie fenole w roztworach wodnych dają z roztworem $FeCl_3$ barwne reakcje, co powodowane jest tworzeniem się kompleksowych soli. Reakcje te wykorzystuje się czasem do analitycznego oznaczania niektórych fenoli.

Fenole pod wpływem roztworu azotynu sodowego w stężonym kwasie siarkowym dają również reakcje barwne (jest to tzw.reakcja Liebermanna).

Fenole destylowane z pyłem cynkowym lub ogrzewane z P_2S_2 ulegają redukcji, dając odpowiednie węglowodory aromatyczne.

Działaniem P_2S_5 na fenole grupę OH zastąpić można grupą SH. Reakcja ta prowadzi więc do uzyskiwania tiofenoli.

Fenole ogrzewane z chlorkiem cynku i amoniakiem ulegają aminowaniu, dając aminy aromatyczne. Reakcja ta biegnie opornie w przypadku fenoli jednofunkcyjnych (wymaga temperatur rzędu 300°C). Proces bezpośredniego aminowania zachodzi łatwiej (w temp. ok. 200°C) w przypadku fenoli dwufunkcyjnych (np.re-

zorcynę przeprowadzić można w ten sposób w m-aminofenol), a jeszcze łatwiej w przypadku fenoli trójfunkcyjnych.

Duże znaczenie praktyczne ma reakcja przemiany fenoli szeregu naftalenowego w odpowiednie aminy. Reakcja ta opracowana przez Bucherera polega na ogrzewaniu naftoli pod ciśnieniem z roztworem siarczynu amonowego, w obecności nadmiaru amoniaku, w temp. 100-150°C:

$$ArOH + (NH_4)_2SO_3 \longrightarrow ArO\text{-}SO_2NH_4 + NH_4OH$$

$$ArO\text{-}SO_2NH_4 + 2\ NH_3 \longrightarrow ArNH_2 + (NH_4)_2SO_3$$

Takie reagenty, jak chlorowce, HNO_3, H_2SO_4, działają na rdzeń aromatyczny, a nie na grupę fenolową, co pozwala na uzyskiwanie odpowiednich chlorowco- nitro- i sulfonopochodnych fenoli.

Fenole powstają podczas gnicia ciał białkowych, w wyniku działania różnych drobnoustrojów. Poza tym tworzą się w wyższych temperaturach, jako wynik pirogenetycznego rozkładu drewna, torfu, węgla brunatnego i kamiennego. Stąd jednym z ważnych źródeł fenoli w technice jest pierwszo- i drugorzędowa smoła pogazowa z suchej destylacji węgla oraz smoła drzewna (dziegieć).

Syntetyczne fenole otrzymywane być mogą jak następuje:

1. Z chlorowcopochodnych aromatycznych, przez hydrolizę za pomocą alkaliów:

$$Ar\text{-}Cl + NaOH \longrightarrow Ar\text{-}OH + NaCl$$

Jak wiadomo jednak, samotny chlorowiec w pierścieniu aromatycznym jest mało labilny i przeprowadzenie tej reakcji wymaga ostrych warunków, tj. wysokiej temperatury i ciśnienia. Niemniej metoda ma duże znaczenie techniczne.

2. Z arylosulfonianów alkalicznych, przez stapianie z alkaliami:

$$ArSO_3Na + 2\ NaOH \longrightarrow ArONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

Użycie do reakcji KOH podnosi koszty procesu, ma jednak tę zaletę, że umożliwia zwiększenie wydajności i obniżenie ilości ubocznych produktów reakcji. Metoda ma znaczenie techniczne.

3. Z połączeń dwuazoniowych, na drodze tzw. reakcji zagotowania:

$$Ar-\underset{\underset{Cl}{|}}{N}\equiv N + H_2O \longrightarrow Ar-OH + N_2 + HCl$$

Połączenia dwuazoniowe, uzyskiwane przez dwuazowanie odpowiednich amin aromatycznych, wlewa się do wrzącego roztworu siarczanu miedzi, co prowadzi do hydrolizy i utworzenia danej pochodnej fenolowej. Metoda ma tylko znaczenie preparatywne.

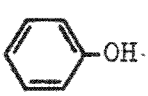
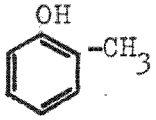
4. Z amin aromatycznych, przez ogrzewanie z wodą pod ciśnieniem, bądź ogrzewanie pod ciśnieniem z wodnym roztworem kwaśnego siarczynu sodowego (odwrócenie reakcji Bucherera):

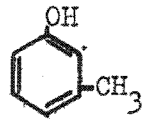
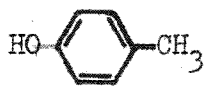
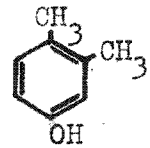
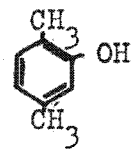
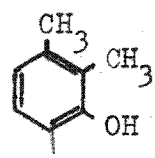
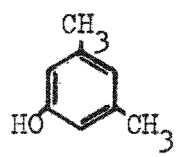
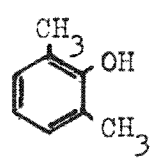
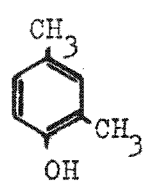
$$Ar-NH_2 + H_2O \longrightarrow Ar-OH + NH_3$$

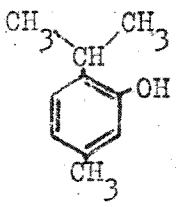
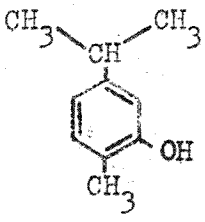
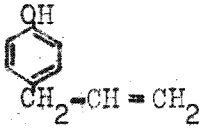
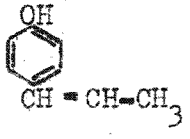
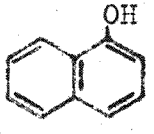
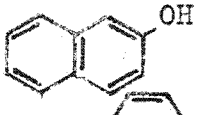
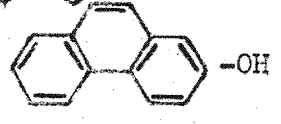
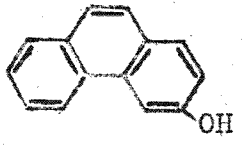
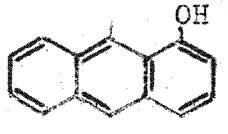
Oprócz wymienionych, dla poszczególnych fenoli istnieją niekiedy specjalne metody otrzymywania.

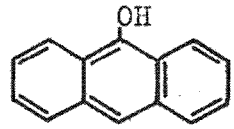
Poniżej zestawiono ważniejsze fenole.

F e n o l e j e d n o f u n k c y j n e

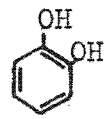
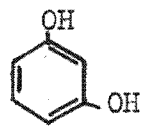
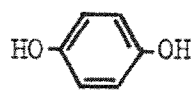
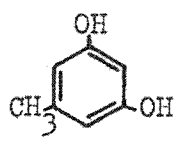
		temp.topn.	temp. wrz.
fenol (kwas karbolowy)		41°C	182°C
orto-krezol		31°C	191°C

		temp. topn.	temp. wrz.
meta-krezol		12°C	202,5°C
para-krezol		35°C	202°C
Ksylenol 1,2,4		62,5°C	225°C
Ksylenol 1,4,2		74,5°C	211,5°C
Ksylenol 1,2,3		75°C	218°C
Ksylenol 1,3,5		68°C	220°C
Ksylenol 1,3,2		49°C	205°C
Ksylenol 1,3,4		25°C	200°C

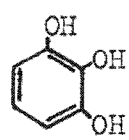
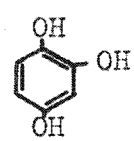
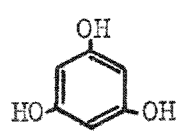
		temp. topn.	temp. wrz.
Tymol		51,5°C	233°C
Karwakrol		1°C	237,5°C
Chawikol			273°C
Anol			
α-Naftol		96°C	279°C
β-Naftol		122°C	286°C
2-Fenantrol		169°C	396°C
3-Fenantrol		123°C	
1-Hydroksyantracen		152°C	

		temp. topn.	temp. wrz.
9-Hydroksyantracen (antranol)		120°C	

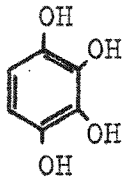
F e n o l e d w u f u ń k c y j n e

Pirokatechina		105°C	240°C
Rezorcyna		110°C	280°C
Hydrochinon		171°C	286°C
Orcyna		108°C	

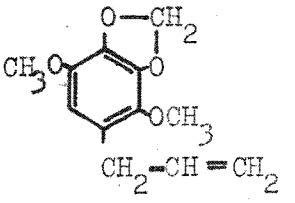
F e n o l e t r ó j f u n k c y j n e

Pirogalol		134°C	309°C
Oksyhydrochinon		141°C	
Floroglucyna		218°C	

Czterofunkcyjne fenole są mało ważne. Należy tu np. apionol



którego pochodną jest apiol

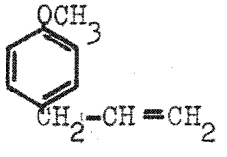


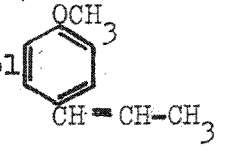
występujący w nasionach pietruszki.

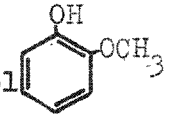
Pięciofunkcyjne fenole są prawdopodobnie nieznane.

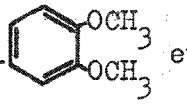
Fenolem sześciofunkcyjnym jest sześciohydroksybenzen $C_6(OH)_6$, bezbarwne ciało, trudno rozpuszczalne w wodzie, rozkładające się bez topnienia w temp. ok. 200°C. Związek ten otrzymać można np. z glioksalu. Sól potasową sześciohydroksybenzenu, którą traktować można jako sześciokarbonylek potasowy $(COK)_6$ otrzymać można działaniem tlenku węgla na ogrzany potas. Sól ta jest bardzo silnie wybuchowa. Pod wpływem kwasów daje sześciohydroksybenzen.

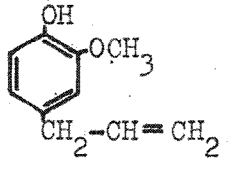
Znaczenie praktyczne mają niektóre pochodne fenoli, np. etery fenoli, jak anizol $C_6H_5OCH_3$, fenetol $C_6H_5OC_2H_5$

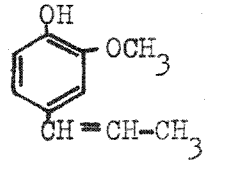
estragol 

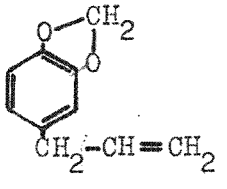
anetol 

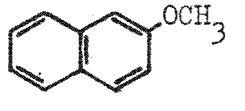
gwajakol 

weratrol 

eugenol 

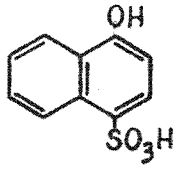
izoeugenol 

safrol 

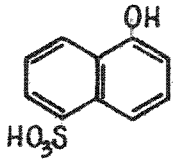
nerolina 

i in.

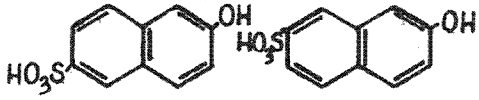
Ważne są chlorowcowe pochodne fenoli, np. dwuchlorofenol, półprodukt dla przemysłu barwników, nitropochodne, np. p-nitrofenol (środek grzybobójczy), trójnitrofenol czyli kwas pikrynowy (barwnik i materiał wybuchowy), trójnitrorezorcyna czyli kwas styfninowy (odczynnik analityczny i materiał wybuchowy) i wreszcie sulfonopochodne fenoli, a specjalnie naftoli, mające szczególne znaczenie dla przemysłu barwników, np.:



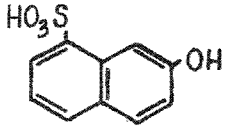
Kwas Neville-Winthera



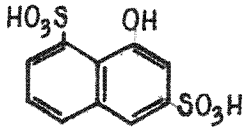
Kwas L



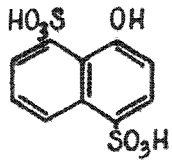
Kwas Schäffera Kwas F



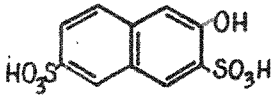
Kwas kroceinowy



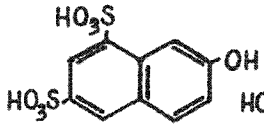
Kwas



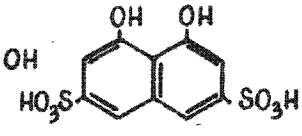
Kwas Schölkopfa



Kwas R



Kwas G

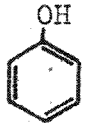


Kwas chromotropowy i in.

Fenole stanowią połączenia o bardzo wielkim znaczeniu dla syntezy organicznej. Fenole i ich pochodne odgrywają kolosalną rolę w wielu działach przemysłu chemicznego (barwniki, przemysł tworzyw sztucznych i in.).

PRZEGLĄD WAŻNIEJSZYCH FENOLI

Fenol



nazwa racj.: hydroksybenzen, syn.: kwas karbolowy, odkryty został w r. 1834 w smole pogazowej. W stanie czystym przedstawia bezbarwne, krystaliczne ciało, odznaczające się charakterystycznym zapachem. Temperatura topn. 41°C, temp. wrz. 183°C, temp. wrz./$_{10}$ 73,5°C, d_{15} 1,0545, gęstość pary (w stos. do powietrza) 3,2489, ciepło właściwe 0,5 kcal/kg, °C, ciepło parowania 107,3 kcal/kg, ciepło topnienia 29 kcal/kg, temperatura samozapłonu w powietrzu 715°C, ciepło spalania 7784 kcal/kg, temp. kryt. 419°C, ciśn. kryt. 60,5 ata. Prężność pary fenolu w temp. 40°C wynosi 1mmHg, w temp. 74°C 10 mm Hg, w temp. 100°C 40 mm Hg.

Fenol chemicznie czysty nie rozpływa się na powietrzu i długo pozostaje bezbarwny. Ma smak gryzący, w rozcieńczeniu lekko słodkawy. Produkt techniczny na świetle, przy dostępie powietrza i wilgoci, szybko przybiera barwę różową, przy czym powstają różne produkty utlenienia, jak pochodne pirokatechiny i chinonu. Ślady amoniaku, miedzi, żelaza przyspieszają katalitycznie ten proces, natomiast obecność niektórych substancji redukujących, jak SO_2, $SnCl_2$ i in. powstrzymać może postęp utleniania. Wskutek przyciągania wody z powietrza obniża się punkt topnienia fenolu. I tak np. fenol 95%-owy topi się w temp. 37°C, monohydrat $C_6H_5OH.H_2O$ (84%-owy) topi się w temp. 17°C. Wobec nadmiaru wody tworzą się dwie nie mieszające się

fazy. 100 cz. wody rozpuszcza w temp. 20°C 8,4 cz. fenolu i 100 cz. fenolu rozpuszcza w temp. 15°C 37,4 cz. H_2O. Powyżej 63,5°C fenol miesza się z wodą w każdym stosunku. Fenol jest łatwo rozpuszczalny w ciekłym amoniaku, SO_2, a dalej w alkoholu, eterze, benzenie, glicerynie i in.

Fenol rozpuszcza się też w roztworach alkaliów wskutek powstawania soli, tzw. fenolanów, które rozkładają się jednak już działaniem CO_2, z czego wynika, iż dwutlenek węgla jest mocniejszym kwasem aniżeli fenol. Kwaśny charakter fenolu tłumaczy się elektroujemnym wpływem rdzenia benzenowego. Z drugiej strony fenol wykazuje pewne podobieństwo do alkoholi, choć estry i etery daje z pewną trudnością i w specjalnych tylko warunkach.

Sulfonowanie fenolu monohydratem lub stężonym kwasem siarkowym w temperaturze pokojowej daje mieszaninę ok. 2 cz. orto-sulfofenolu i 3 cz. para-sulfofenolu. Przy ogrzewaniu tej mieszaniny następuje translokacja sulfogrupy z położenia orto w para, tak że ogrzewając dłużej mieszaninę do 90-100°C otrzymać można wyłącznie para-sulfofenol.

HNO_2 daje z fenolem w niskiej temperaturze (ok. 0°C) nitrozofenol.

Działaniem chloroformu i KOH na fenol uzyskać można aldehyd salicylowy (reakcja Reimera).

Formaldehyd przyłącza się do drobiny fenolu dając saligeninę (alkohol salicylowy), a dalej dwu i trójmetylolofenol, które to związki przy ogrzewaniu kondensują się z wydzieleniem wody (ośrodek alkaliczny), dając produkty żywiczne grupy fenoplastów.

Fenol koaguluje białko. W drugiej połowie XIX w. wprowadzony został po raz pierwszy w Anglii przez dr Listera jako środek dezynfekcyjny, otwierając drogę rozwoju dla antyseptyki. Fenol atakuje silnie skórę i jest mocno trujący. Ma wybitną zdolność dyfuzji przez skórę. 1 g fenolu przyjęty na świeżą ranę spowodować może śmierć.

Kwas karbolowy przyjęty choćby w małych ilościach do wewnątrz oprócz oparzeń powoduje zaatakowanie centrów mózgowych, co prowadzi m.in. do paraliżu. Fenol działa silnie na czynność mięśnia sercowego. Zatrucia chroniczne powodują degenerację nerek i wątroby, sprowadzić też mogą ogólny marazm organizmu. Wydzielanie fenolu z ustroju następuje z moczem, częściowo zaś przez płuca. Jako odtrutkę na fenol stosuje się m.in. cukrzan wapniowy.

Fenol powstaje jako produkt uboczny przemiany materii w organizmach zwierzęcych, tworzy się przy gniciu białka, powstaje przy wielu rozkładach pirogenetycznych.

Kwas karbolowy otrzymać można laboratoryjnie przez utlenianie benzenu wodą utlenioną lub np. przez zagotowanie z wodą chlorku benzeno-dwuazoniowego:

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

W technice fenol otrzymuje się następującymi metodami:

1. Z wysokotemperaturowej smoły pogazowej i wody pogazowej. Źródłem fenolu w mazi pogazowej jest głównie olej lekki i średni. Olej lekki i odpowiednia frakcja oleju średniego, tzw. olej karbolowy, poddawane są ekstrakcji za pomocą rozcieńczonego ługu sodowego (10%-ego). Ekstrakcję prowadzi się w sposób selektywny, tj. tak by najpierw wyodrębnić fenol ja-

ko mocniejszy kwas, a później za pomocą dalszych porcji ługu wyekstrahować z oleju fenole wyższe. Kwas karbolowy wydziela się z wodnego roztworu fenolanu sodu przez saturację CO_2. Surowy fenol oczyszcza się przez redestylację i wymrażanie. Pozostały roztwór sody poddaje się kaustyfikacji z $Ca(OH)_2$, po czym zregenerowany ług wraca do obiegu.

Z wody pogazowej, w której fenol zawarty jest w ilości ok. 2 g/l uzyskać go można przez ekstrakcję za pomocą benzenu, fenosolwanu, albo przez odsorpcję na węglu aktywnym. Zaadsorbowany na węglu fenol wypłukuje się benzenem, a następnie węgiel poddaje normalnej regeneracji z parą wodną.

2. Z benzenosulfonianu sodowego, przez alkaliczne stapianie:

$$C_6H_5SO_3Na + 2\ NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3$$

Benzen sulfonuje się najpierw z użyciem stężonego kwasu siarkowego, w temp. 90-120°C, przez okres ok. 10 godzin. Następnie mieszaninę poreakcyjną wprowadza się do wody i neutralizuje wapnem. Wytrącony gips odfiltrowuje się, zaś roztwór benzenosulfonianu wapniowego zadaje się sodą, przeprowadzając go w benzenosulfonian sodowy. Wytrącony węglan wapnia po odsączeniu może być użyty do neutralizacji nowych porcji mieszaniny posulfonacyjnej. Roztwór benzenosulfonianu sodowego poddaje się odparowaniu. Stapianie benzenosulfonianu ze stężonym roztworem NaOH (stosuje się ok. 30%-owy nadmiar ługu) odbywa się w żelaznych kotłach, zaopatrzonych w mieszadło i ogrzewanych do temp. 320-340°C. Kotły muszą być wytrzymałe na ciśnienie (obecnie nie stosuje się już raczej tzw. stapiania otwartego). Po ukończeniu reakcji i ochłodzeniu stop rozcieńcza się wodą

(jest to tzw. gaszenie stopu), ale wody dodaje się tylko tyle, by rozpuścił się utworzony fenolan, natomiast siarczyn w większości pozostaje nierozpuszczony. Z wodnego roztworu fenolanu fenol wytrąca się za pomocą CO_2, SO_2 lub H_2SO_4 i główną masę produktu separuje się w rozdzielaczach. Z pozostałych ługów ekstrahuje się kwas karbolowy benzenem. Surowy fenol oczyszcza się przez destylację. Kryterium czystości produktu stanowi leżący powyżej 40°C punkt topnienia. Wydajność procesu 75-80% teorii.

3. Z chlorobenzenu, przez hydrolizę za pomocą ługu sodowego bądź Na_2CO_3 lub $Ca(OH)_2$):

$$C_6H_5Cl + 2\ NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O + NaCl$$

Jest to metoda stosowana w przemyśle na dużą skalę, pod nazwą procesu Dow. Wymiana chloru w przypadku chlorobenzenu nie jest łatwa i wymaga stosowania wysokich temperatur, leżących w pobliżu temperatury krytycznej wody, a tym samym i wysokich ciśnień. Szybkość reakcji zależy w bardzo dużym stopniu od temperatury. W temperaturze ok. 380°C, pod ciśnieniem ok. 300 at, reakcja przebiega prawie do końca w przeciągu kilkudziesięciu minut. W technice hydrolizę chlorobenzenu prowadzi się w sposób ciągły, co polega np. na przetłaczaniu za pomocą pomp membranowych (stalowe membrany o skoku ok. 3 mm) mieszaniny chlorobenzenu i 10-20%-ego roztworu NaOH (1 mol C_6H_5Cl + 2 mole NaOH) przez system rur (ϕ 20-25 mm), ogrzewanych w kąpieli stopniowych soli lub gazami spalinowymi. Obecność miedzi metalicznej, boraksu, CuO, Na_2HPO_4, działa katalitycznie na przebieg procesu. Reakcji głównej hydrolizy chlorobenzenu do fenolu towarzyszą reakcje uboczne, np. reakcja powstawania eteru

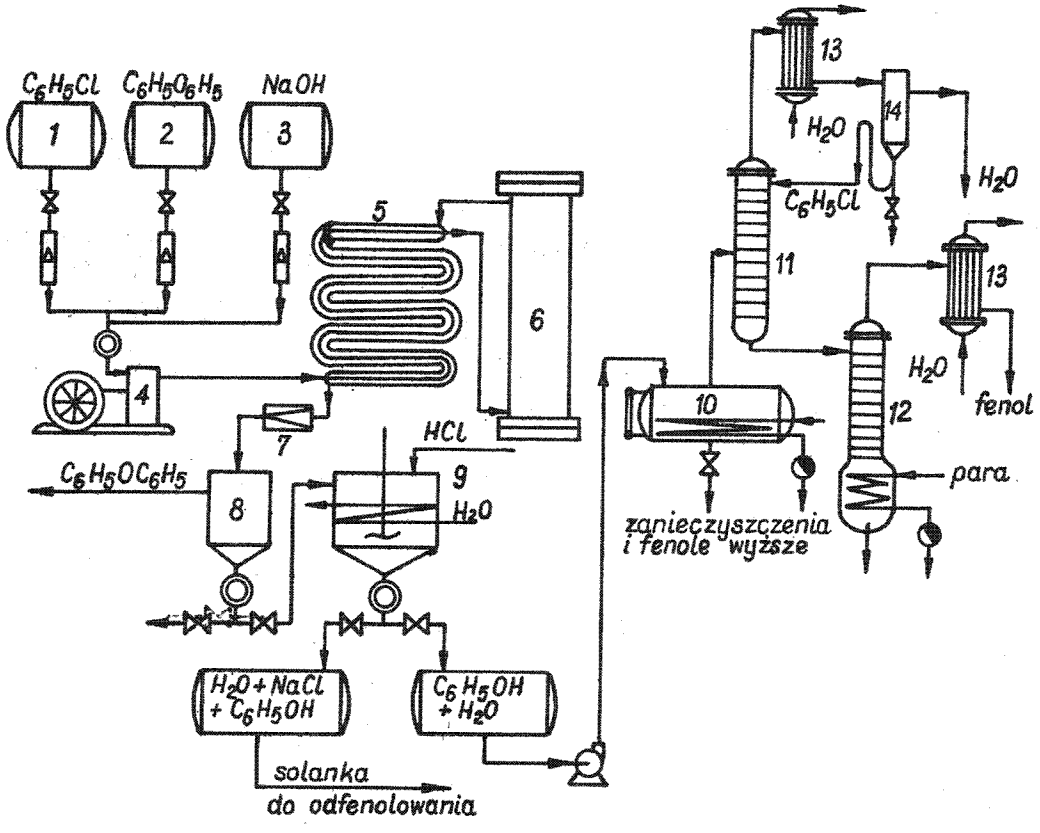
dwufenylowego, który może wytwarzać się w ilości 6-10%, a nawet w sprzyjających warunkach w ilościach większych. Eter dwufenylowy powstaje w wyniku reakcji fenolanu sodu z chlorobenzenem:

$$C_6H_5ONa + C_6H_5Cl \longrightarrow C_6H_5-O-C_6H_5 + NaCl$$

Powstawaniu eteru sprzyja niższa temperatura (ok. 360°C). Ubocznie powstaje także p-hydrooksydwufenyl $C_6H_5-C_6H_4OH$, inne fenole wyższe i ślady mazi. Ilość p-hydroksydwufenylu sięgać może 15-20%. Związek ten stosowany być może do produkcji specjalnego rodzaju mas plastycznych oraz jako środek dezynfekcyjny (tzw. "difen"). Eter dwufenylowy znajduje zastosowanie jako składnik dowthermu. Ogólna wydajność reakcji licząc na chlorobenzen wynosi ok. 94%.

Na rys. 3 przedstawiono schemat instalacji do produkcji fenolu według omawianej metody.

Jak widać, ze zbiorników magazynowych chlorobenzen poprzez rotametr przepływa do pompy membranowej, do której równocześnie podaje się poprzez rotametry potrzebną ilość 17%-ego roztworu wodnego NaOH. Przed wprowadzeniem do pompy, do chlorobenzenu dodaje się pewną ilość (kilka procent) eteru dwufenylowego, ażeby tym samym zmniejszyć jego ilość tworzącą się w syntezie. Pompa membranowa tłoczy mieszaninę substratów poprzez wymiennik ciepła do kolumnowego autoklawu, wewnątrz pustego, ogrzewanego elektrycznie do 370-390°C. W aparaturze utrzymuje się ciśnienie 300 at. Autoklaw zbudowany jest z wysokogatunkowych stali aliażowych i wyposażony jest w wymienną wykładkę niklową, mającą na celu ochronę kosztownego korpusu pancernego aparatu przed korozją. Zarówno autoklaw jak i wymien-



Rys. 3. Synteza fenolu

1,2,3 - zbiorniki surowców, 4 - pompa membranowa, 5 - wymiennik ciepła, 6 - autoklaw, 7 - zawór redukcyjny, 8 - rozdzielacz eteru dwufenylu, 9 - neutralizator, 10 - wyparka, 11 - kolumna odwadniająca, 12 - kolumna rektyfikująca, 13 - skraplacze, 14 - rozdzielacz wody i chlorobenzenu

nik są dokładnie izolowane. Autoklaw na różnych wysokościach ma wmontowane urządzenia do pomiaru temperatury (zazwyczaj termometry oporowe). Utrzymywanie temperatury reakcji na właściwym poziomie jest bardzo ważne. Czas przejścia mieszaniny substratów przez wymiennik ciepła i autoklaw wynosi 1,5-2 godzin. Produkty reakcji po oddaniu swego ciepła w wymienniku dostają się do reduktora ciśnienia (stożek zamykający reduktora obraca się dla uniknięcia niepożądanych zatkań), a następnie dostają się do rozdzielacza, w którym oddziela się utworzony i wprowadzony na początku eter dwufenylowy (oraz inne substancje nierozpuszczalne w wodzie) od alkalicznego roztworu fenolanu sodowego. Eter dwufenylowy kieruje się do destylacji (nieuwidocznione), zaś roztwór fenolanu odpuszcza się do neutralizatora, gdzie zobojętnia się go kwasem solnym. Po zobojętnieniu i rozwarstwieniu, odpuszcza się dolną warstwę solanki z zawartością kilku procent fenolu do zbiorników zapasowych. Warstwę górną stanowi surowy fenol zawierający 35-55% wody (zależnie od temperatury).

Surowy fenol kieruje się do destylacji, rozpadającej się na odwadnianie i rektyfikację fenolu. Pary fenolu z wyparki, wraz z parą wodną i częścią fenoli wyższych wędrują do pierwszej kolumny, na najwyższą półkę której wprowadza się jako refluks chlorobenzen, który służy do azeotropowego oddestylowywania wody z układu. Uchodzący szczytem kolumny azeotrop chlorobenzenu i wody (temp. wrz. ok. 93°C) po skropleniu w chłodnicy wchodzi do flaszki florentyjskiej, w której następuje rozdział faz. Wodę odpuszcza się do kanału, zaś chlorobenzen wraca do kolumny. Odciek z pierwszej kolumny stanowi refluks dla drugiej, właściwej kolumny frakcjonującej. Jako frakcję szczy-

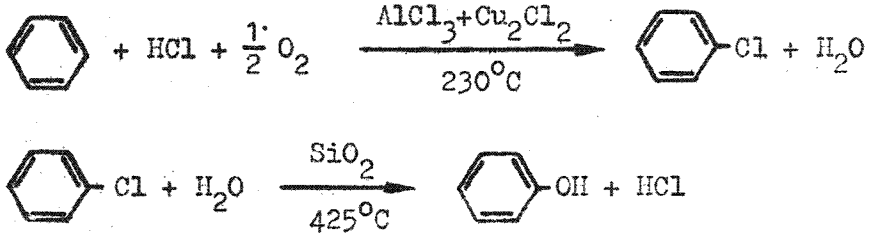
tową z drugiej kolumny odbiera się czysty fenol, dołem odchodzą fenole wyższe.

Odfenolowanie solanki przez destylację nastręcza trudności, gdyż destylat zawiera silnie rozcieńczony roztwór fenolu. Odfenolowanie jej odbywa się zazwyczaj metodą ekstrakcyjną. Fenol z solanki ekstrahuje się za pomocą eteru dwufenylowego lub innych rozpuszczalników, a następnie ekstrakty poddaje rozdestylowaniu.

Solanka całkowicie uwolniona od fenolu (np. przez adsorpcję jego resztek na węglu aktywowanym) użyta być może w dziale chlorowni do elektrolizy.

Solanki zawierającej nawet małe ilości fenolu nie można spuszczać do rzek, gdyż fenol działa silnie trująco na rybostan oraz uniemożliwia czerpanie wody z rzek do instalacji wodociągowych. Resztki fenolu w solankach rozkłada się czasem przez utlenianie w skruberach za pomocą ozonizowanego powietrza.

4. Metodą Rashiga z chlorobenzenu (otrzymywanego metodą katalitycznego oksychlorowania benzenu), który przepuszczany z parą wodną nad silika żelem w temp. ok. 425°C, daje z dobrymi wydajnościami fenol:



Metoda jest dość obiecująca, jakkolwiek nastręcza poważne trudności aparaturowe ze względu na dobór odpowiednich materiałów konstrukcyjnych, odpornych na działanie wilgotnego chlorowodoru w wyższych temperaturach.

5. Z benzenu i propylenu poprzez kumen. Jest to jedna z najnowszych metod. Pozwala ona na stosowanie propylenu w stanie niezupełnie czystym, a nawet użycie do procesu gazów o zawartości zaledwie 10% $CH_2=CHCH_3$. Dużą zaletą metody jest też powstawanie cennego acetonu jako produktu ubocznego, obok acetofenonu i produktów pośrednich, z których każdy znaleźć może duże zastosowanie przemysłowe. Zasada procesu oparta jest na następujących reakcjach:

a) alkilacja benzenu za pomocą propylenu:

$$C_6H_6 + CH_2=CHCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2$$

b) utlenianie uzyskanego kumenu do wodoronadtlenku kumenu:

$$C_6H_5-CH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow C_6H_5\underset{\underset{O-OH}{|}}{C}(CH_3)_2$$

c) dysocjacja wodoronadtlenku w kwaśnym środowisku na fenol i aceton

$$C_6H_5\underset{\underset{O-OH}{|}}{C}(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

Kumen jako produkt pośredni stanowi cenny składnik wysokooktanowych paliw lotniczych oraz punkt wyjścia do szeregu syntez. Wodoronadtlenek kumenu stosowany bywa przy produkcji buny, jako inicjator kopolimeryzacji butadienu i styrenu w układach redoksowych. Omawiana metoda syntezy fenoli zdobyła duże uznanie. Istnieje na świecie kilka nowych fabryk, które pracu-

ją według tego systemu. Niektóre szczegóły technologiczno-produkcyjne metody przedstawiają się następująco:

ad a) Alkilowanie benzenu propylenem odbywa się w fazie ciekłej lub gazowej, w obecności katalizatorów. Do najaktywniejszych katalizatorów zalicza się tu fluorek boru BF_3, kombinowany często z kwasem fosforowym. Przy zastosowaniu tych katalizatorów reakcję przeprowadzić można bez ciśnienia, w temperaturze 25-30°C.

Z innych modyfikacji wymienić należy katalizator mieszany $SiO_2+Al_2O_3$. Katalizator ten nadaje się do prowadzenia reakcji w sposób ciągły, przy czym w temp. 450°C, pod ciśnieniem 105at osiągnąć można wydajność 60-70% teorii.

Jako katalizator do alkilacji nadaje się też $AlCl_3$ i $ZnCl_2$. Reakcja wobec $AlCl_3$ prowadzona w temp. 100-125°C, pod ciśnieniem ok. 100 at, pozwala już w przeciągu kilku minut uzyskać wydajność ok. 50%.

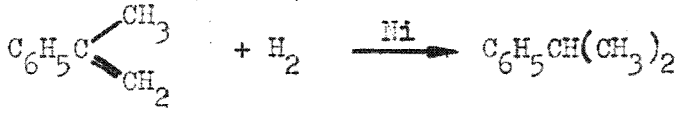
Po przeprowadzeniu alkilacji surowy produkt kieruje się do destylacji. Przedgon stanowi nieprzereagowany propylen i benzen, które zawraca się do procesu. Właściwą frakcję wrzącą w temp. ok. 153°C stanowi kumen. Jako niedogon odbiera się dwizopropylobenzen.

ad b) Reakcję utleniania kumenu prowadzi się w masie kumenu i w obojętnym rozpuszczalniku, np. toluenie lub ksylenie, bądź też w emulsji wodnej (z dodatkiem emulgatora, np. w postaci stearynianu sodu). W reakcji stosuje się małe ilości roztworu NaOH jako katalizatora. Reakcji nie prowadzi się do końca, ale do momentu przereagowania 30-50% substratu. Do emulsji lub roztworu doprowadza się za pośrednictwem bełkotki rozcieńczony azotem do 50% tlen. Operowanie rozcieńczonym tlenem

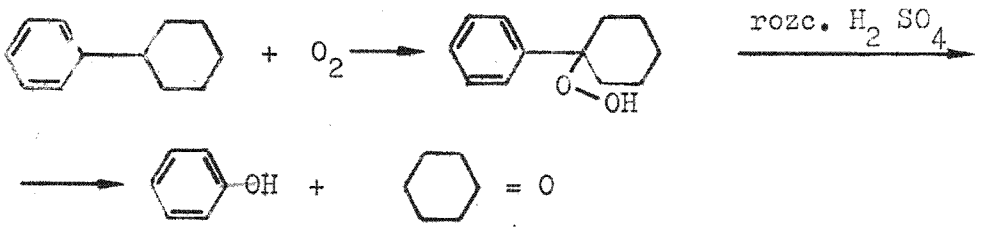
podyktowane jest względami bezpieczeństwa. Do utleniania stosować też można powietrze. Temperatura procesu wynosi 100-115°C.

ad c) Surową mieszaninę zawierającą nieprzereagowany kumen, wodoronadtlenek i produkty uboczne, kieruje się do mieszalnika wyłożonego ołowiem, gdzie w temp. 40-80°C miesza się ją z 10-25%-owym kwasem siarkowym (na 1 cz. produktu stosuje się 2 cz. kwasu). Wobec kwasu 25%-ego reakcja rozkładu hydronadtlenku zachodzi w przeciągu 3 godzin, przy użyciu kwasu 55%-ego może być ukończona w przeciągu 20 minut.

Mieszanina poreakcyjna przechodzi do dekantera. Warstwę olejową oddziela się, przemywa w skruberze od resztek kwasu, a następnie przekazuje do destylacji w układzie trójkolumnowym. Z kolumny pierwszej odbiera się aceton, z drugiej oddestylowuje kumen, a wreszcie w trzeciej rozfrakcjonowuje się fenol i acetofenon. Frakcja kumenu z drugiej kolumny zanieczyszczona jest domieszką metylostyrenu, który poddaje się hydrogenacji wobec niklu Raney'a i zawraca na powrót do procesu:



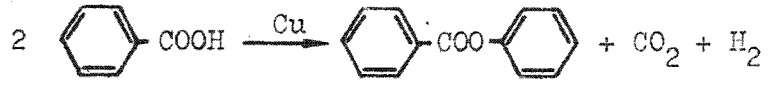
6. Z fenylocykloheksylu, w sposób podobny jak w metodzie kumenowej. Fenylocykloheksyl utlenia się do wodoronadltenku, który następnie wskutek rozszczepienia pod wpływem rozcieńczonych kwasów mineralnych daje fenol i cykloheksanon:



Produkty rozfrakcjonowuje się w kolumnach.

7. Z toluenu, według dwustopniowej metody Dow Chemical oraz California Research.

W pierwszym etapie toluen utlenia się do kwasu benzoesowego. W stadium drugim, uzyskany kwas benzoesowy poddaje się w fazie parowej konwersji wobec katalizatora miedziowego. W rezultacie konwersji powstaje benzoesan fenylu:



Ester następnie hydrolizuje się. Hydroliza daje równomolarne ilości fenolu i kwasu benzoesowego, który zawraca się znowu do procesu konwersji.

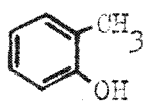
Pierwsza fabryka pracująca według opisanej metody wybudowana została w r. 1959 w Kalama (USA).

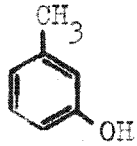
Fenol analitycznie oznaczyć można za pomocą wody bromowej, pod wpływem której powstaje prawie w wodzie nierozpuszczalny, symetryczny trójbromofenol. Reakcja jest bardzo czuła. Drobne ilości fenolu oznacza się kolorymetrycznie przy użyciu paranitroaniliny, którą dwuazuje się i sprzęga z fenolem na barwnik.

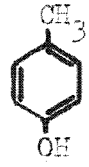
Zastosowanie fenolu w przemyśle jest ogromne. Fenol służy do produkcji kwasu salicylowego, kwasu pikrynowego, fenoloftaleiny, cykloheksanolu, kwasu adypinowego, anizolu, garbników syntetycznych, tworzyw sztucznych, farmaceutyków, barwników etc.

Krezole

- Syn. hydroksytolueny, metylofenole - występują w trzech odmianach izomerycznych:







orto-kreol	meta-krezol	para-krezol
temp.topn. 31,4°C	temp.topn. 12°C	temp.topn. 35°C
temp. wrz. 191°C	temp.wrz. 200,5°C	temp.wrz. 201,1°C (202°)
d_{20} 1,051	d_{20} 1,035	d_{20} 1,0295
	n_D^{15} 1,5432	n_D^{40} 1,5316

Temperatura zapłonu w tlenie ok. 540°C.

Krezole odznaczają się niemiłym, charakterystycznym zapachem, zbliżonym do zapachu fenolu. Krezole słabo rozpuszczają się w wodzie (ok. 2% w temp. 20°C), mieszają się natomiast w każdym stosunku z alkoholem i eterem. Woda rozpuszcza się w krezolach w ilości 9-13%. Roztwór krezoli barwi się z $FeCl_3$ na kolor niebieski (aż do fioletowego).

Mieszanina techniczna wszystkich krezoli nosi nazwę trójkrezolu i zawiera średnio 35% izomeru orto, 40% meta i 25% para, ewentualnie z małą domieszką fenolu i ksylenoli.

Wolne krezole i ich roztwory olejowe są silnie higroskopijne. Krezole działają żrąco na skórę i są trujące, znacznie jednak słabiej aniżeli fenol. Krezole odznaczają się bardzo silnymi własnościami bakteriobójczymi. Ich roztwory olejowe dzia-

łają 4-10-krotnie silniej bakteriobójczo, niż podobne roztwory fenolu. Najsilniej antyseptycznie działa meta-krezol.

Krezole pod względem chemicznym zbliżone są bardzo do fenolu. Rozpuszczają się w roztworach alkaliów dając krezolany, które rozkładają się pod wpływem CO_2. Roztwory krezoli barwią słabo papierek lakmusowy na czerwono. Wodne roztwory pod wpływem bromu dają żółto-brunatny osad trójbromokrezoli. Krezole w odpowiednich warunkach wytwarzają estry i etery.

Krezole występują w smole pogazowej pierwszo- i drugorzędowej. W smole wytlewnej krezole stanowią 2,5-4% (obok małych ilości fenolu, 4-8% ksylenoli i innych substancji kwaśnych). W smole drugorzędowej (wysokotemperaturowej) krezole występują w ilości 0,3-1%, tj. przy destylacji 100 kg węgla tworzy się do ok. 40 g krezoli.

Krezole w smole pogazowej drugorzędowej zawarte są głównie w oleju średnim, a zwłaszcza jego wyższej frakcji zwanej olejem karbolowym. Krezole wraz z towarzyszącymi im substancjami kwaśnymi (innymi fenolami) ekstrahuje się ze wspomnianych frakcji olejowych za pomocą ok. 10%-owych, wodnych roztworów NaOH. Ekstrakcję ługiem prowadzi się często w sposób frakcjonowany, tj. olej karbolowy traktuje się najpierw tylko taką ilością NaOH, by związać sam fenol, który reaguje najpierw jako silniejszy kwas, a potem dalszą porcją ługu wyciąga się krezole. Ekstrakt krezolanów rozkłada się np. CO_2. Surowe krezole poddaje się wstępnemu frakcjonowaniu, celem oddzielenia od domieszek fenolu i ksylenoli. Surowy techniczny trójkrezol (granice wrzenia 185-205°C) dla niektórych zastosowań nadaje się bez rozdzielania na poszczególne izomery. Rozdział poszczególnych krezoli odbywa się na następujących zasadach:

orto-krezol wydzielony być może z mieszaniny izomerów na drodze starannej, frakcjonowanej destylacji, z użyciem wysokosprawnej kolumny. Górą kolumny odbiera się orto-krezol (którego temp. wrzenia różni się o ok. 10°C od temp. wrzenia pozostałości), dołem odpływa mieszanina, złożona z ok. 60% meta i 40% para-krezolu. Rozdział tej mieszaniny jest trudny i nie da się przeprowadzić na drodze frakcjonowania, z powodu zbyt blisko leżących temperatur wrzenia komponentów. Może on być dokonany na podstawie różnych operacji chemicznych, najczęściej w oparciu o różnorodne zachowanie się sulfonowych pochodnych m.i. p-krezolu:

a) Mieszaninę meta i para-krezolu poddaje się sulfonowaniu za pomocą słabego oleum, w temp. 100°C. Uzyskane krezolosulfokwasy ulegają desulfonacji w różnych warunkach. I tak kwas meta-krezolosulfonowy przy ogrzewaniu w autoklawie z wodą ulega desulfonacji już w temp. 120-130°C, podczas gdy kwas para-krezolosulfonowy pozostaje niezmieniony. Po oddzieleniu meta-krezolu, pozostałość ogrzewa się w dalszym ciągu z wodą, pod ciśnieniem, do 140-160°C, w których to warunkach desulfonuje się pochodna para (DRP 114795).

b) Mieszaninę meta i para-krezolu poddaje się sulfonowaniu obliczoną ilością 80-90%-ego H_2SO_4. Pod wpływem kwasu siarkowego o takim stężeniu sulfonowaniu ulega głównie meta-krezol (DRP 268780), który po usunięciu para-krezolu poddaje się desulfonacji. Uzyskiwany tą metodą meta-krezol jest tylko ok. 90%-owy.

c) Mieszaninę m. i p-krezolu zadaje się tlenkiem wapnia, w celu uzyskania soli wapniowych (krezolanów wapniowych). Sole te poddaje się następnie działaniu przegrzanej pary wodnej,

która powoduje rozkład soli meta-krezolu, podczas gdy para krezolan wapniowy pozostaje niezmieniony (DRP 152652, 267210).

Syntetycznie krezole otrzymać można jak następuje:

2. Z toluenosulfokwasów (o. lub p.), przez stapianie z NaOH i małą ilością H_2O (patrz: fenol).

3. Z dwuazowanych toluidyn, na drodze reakcji zagotowania (rozszczepienia fenolowego).

Krezole w mieszaninie (emulsji) z roztworami mydeł znajdują zastosowanie jako środki dezynfekcyjne, pod nazwą kreoliny i lizolu. Sole wapniowe krezolosulfokwasów stosowane są do dezynfekcji pod nazwą kresival.

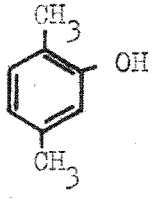
Meta-krezol służy do otrzymywania materiałów wybuchowych, jak krezylit (trójnitrokrezol), tworzyw sztucznych typu fenoplastów, tymolu i in.

Orto-krezol służy do otrzymywania aldehydu salicylowego, używany jest do produkcji dwunitrokrezolu (środek owadobójczy oraz dodatek do środków konserwacji drewna), garbników syntetycznych i in.

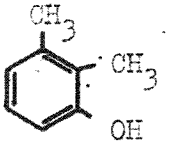
Uwodornione krezole (metylocykloheksanole) znajdują zastosowanie jako rozpuszczalniki, komponenty do produkcji olejów smarowych syntetycznych typu estrowego, surowce do otrzymywania kwasu metyloadypinowego i in.

Ksylenole

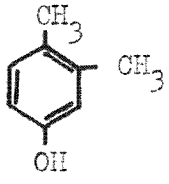
- syn.: dwumetylohydroksybenzeny - występować mogą w sześciu odmianach izomerycznych:



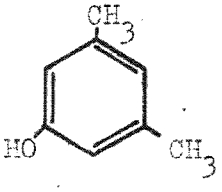
1,4,2-
temp.topn. 74,5°
temp.wrz. 211,5°C



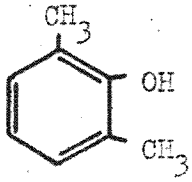
1,2,3-
temp.topn. 75°C
temp.wrz. 218°C



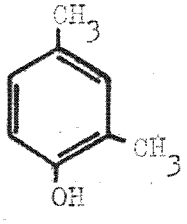
1,2,4-
temp.topn. 62,5°C
temp.wrz. 225°C



1,3,5-
temp.topn. 68°C
temp.wrz. 220°C



1,3,2-
temp.topn. 49°C
temp.wrz. 205°C



1,3,4-
temp. topn. 25°C
temp. wrz. 210°C

Ksylenole słabo rozpuszczają się w wodzie. Z $FeCl_3$ dają niebieskie lub zielone zabarwienie.

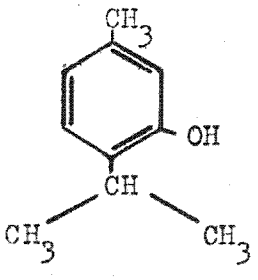
Ksylenole występują w smole pochodzącej ze suchej destylacji drewna, w ilości 4-8% występują w smole wytlewnej oraz w małym procencie w drugorzędowej smole pogazowej.

Ksylenole mają silne własności dezynfekcyjne, choć są znacznie mniej trujące od fenolu.

Rozdział mieszaniny ksylenoli na poszczególne indywidua jest bardzo trudny. Znacznie łatwiej otrzymuje się poszczególne izomery syntetycznie.

Ksylenole stosowane są do otrzymywania fenoplastów do celów lakierniczych (są lepiej rozpuszczalne jak odnośne produkty wywodzące się z fenolu) oraz służą do niektórych innych syntez organicznych.

Tymol

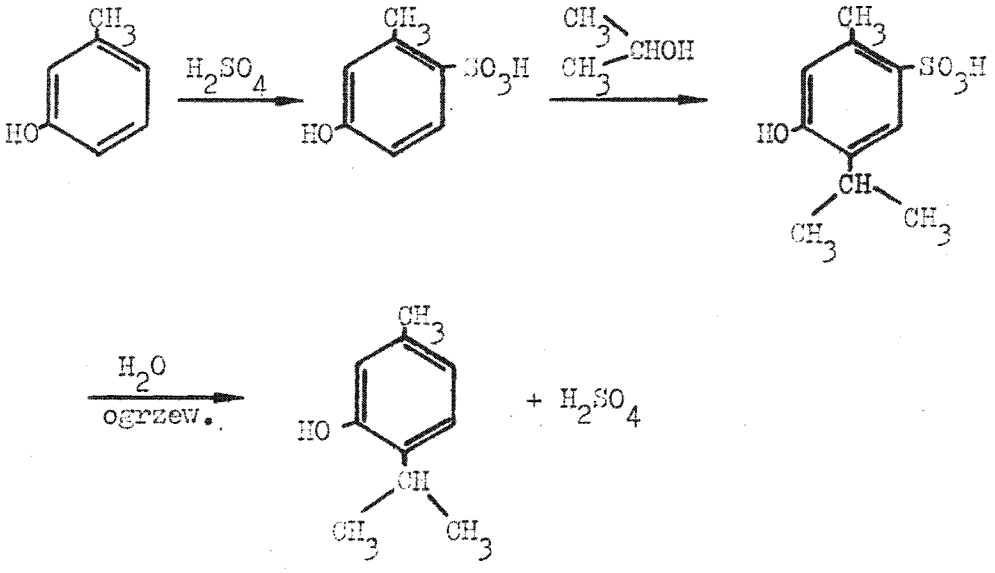


- syn.: para-izopropylo-meta-krezol przedstawia bezbarwne kryształy o zapachu tymianku. Temp. topn. 51°C, temp.wrz. 233°C, d_{15} 0,969. Tymol słabo rozpuszcza się w wodzie, dobrze w alkoholu i eterze. Alkoholowy roztwór tymolu nie barwi się z chlorkiem żelazowym (odróżnienie od karwakrolu).

Tymol rozpuszcza się w alkaliach. Występuje w olejku tymiankowym i niektórych innych olejkach eterycznych. Z olejku tymiankowego, z frakcji wrzącej powyżej 200°C można go wyekstrahować roztworem NaOH i wydzielić z wyciągu kwasem. Syntetycznie tymol otrzymać można kilkoma metodami:

1. Z cymenu: 3-nitrocymen redukuje się analgamatem glinu w obecności wody i otrzymuje 3-aminocymen. Ten dwuazuje się. Uzyskany chlorek dwuazoniowy poddaje się przez ogrzewanie z wodą rozszczepieniu fenolowemu.

2. Z meta-krezolu, który sulfonuje się i następnie ogrzewa z powoli wkraplanym alkoholem izopropylowym, w obecności stężonego kwasu siarkowego. Otrzymany związek destyluje się z przegrzaną parą wodną w temp. 125°C, celem odszczepienia grupy sulfonowej:



Metoda ta wykorzystywana jest w skali technicznej. Ubocznie powstaje izomer o temp. topn. 114°C. Zamiast alkoholu izopropylowego stosować można do reakcji również propylen, który w temp. 100°C wprowadza się do mieszaniny posulfonacyjnej. Efekt przyłączenia grupy izopropylowej uzyskać też można przez ogrzewanie w ciągu 72 godzin meta-krezolu z nadmiarem propylenu, pod ciśnieniem 20-40 at w temp. 350°C.

3. Z piperitonu (olejek eukaliptusowy), przez utlenienie chlorkiem żelazowym w roztworze lodowatego kwasu octowego.

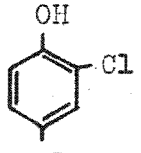
Tymol ma odczyn obojętny na lakmus. Z jodem daje czerwony osad. Tymol wykazuje silne działanie antyseptyczne, silniejsze jak fenol (ok. 25 razy) i krezol, choć jest od nich znacznie mniej trujący.

Tymol stosowany bywa w perfumerii i kosmetyce (wody do dezynfekcji jamy ustnej) oraz w medycynie wewnętrznie przeciw tasiemcowi (dawki 1-2 g).

Tymol dzięki słabej rozpuszczalności nie jest w przewodzie pokarmowym resorbowany do organizmu. Przyjmując tymol nie wolno jednak pić alkoholu, gdyż ten zwiększa jego rozpuszczalność i powoduje, że lek staje się silną trucizną.

Tymol używany też bywa jako surowiec do produkcji mentolu.

2,4-Dwuchlorofenol



- przedstawia bezbarwną substancję o nieprzyjemnym, przejmującym zapachu, trudno rozpuszczalną w wodzie ($0{,}4\%/_{20}$), łatwo w rozpuszczalnikach organicznych. Temp. topn.43°C, temp. wrz. 210°C.

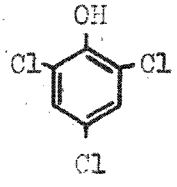
Związek na gorąco rozkłada roztwory węglanów alkalicznych, ale na zimno z roztworów soli alkalicznych można go wytrącić za pomocą CO_2. Sól potasowa związku krystalizuje z 1/2 cz.H_2O. Dwuchlorofenol tworzy z solami metali ciężkich nierozpuszczalne osady. Sól potasowa dwuchlorofenolu ogrzewana w autoklawie w stanie suchym do 140°C w strumieniu dwutlenku węgla daje kwas 3,5-dwuchloro-2-hydroksybenzoesowy. Dwuchlorofenol ogrzewany z dymiącym HNO_3 daje 2,4-dwuchloro-6-nitrofenol.

2,4-Dwuchlorofenol otrzymuje się przez bezpośrednie chlorowanie stopionego fenolu gazowym chlorem. Chlorowanie prowadzi się do uzyskania przyrostu masy o ok. 70%. Reakcja jest egzotermiczna i chlorator musi być chłodzony. Wydzielający się chlorowodór kieruje się do urządzeń absorpcyjnych.Produkt reakcji poddaje się destylacji frakcjonowanej.Ubocznie przy chlorowaniu powstają niewielkie ilości izomeru w postaci 2,6-dwuchlorofenolu.

Dwuchlorofenol uzyskać też można przez chlorowanie fenolu w ośrodku alkalicznym za pomocą NaOCl.

2,4-Dwuchlorofenol znajduje zastosowanie do różnych syntez, np. do produkcji kwasu dwuchlorofenoksyoctowego (tzw. 2,4-D), który należy do tzw. hormonów roślinnych (pobudza wzrost roślin jednoliściennych, działając równocześnie jako silny środek chwastobójczy dla dwuliściennych).

2,4,6-Trójchlorofenol



- stanowi bezbarwną substancję o temp. topn. 68°C, temp. wrz. 244°C. Związek jest lotny z parą wodną. W wodzie jest bardzo trudno rozpuszczalny (0,05% w temp. 10°C i 0,24% w temperaturze 96°C). Rozpuszcza się w alkoholu i eterze, rozpuszcza się w wodnych roztworach alkaliów. Odznacza się intensywnym, nieprzyjemnym zapachem.

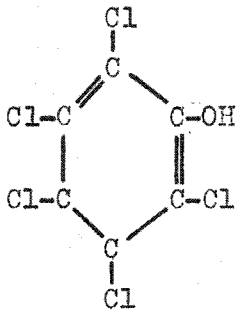
Trójchlorofenol pod wpływem dymiącego HNO_3 lub mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego daje 2,6-dwuchlorobenzochinon.

Trójchlorofenol otrzymać można jak następuje:

1. Przez bezpośrednie chlorowanie stopionego fenolu w temp. 68-70°C. Produkt oczyszcza się na drodze destylacji frakcjonowanej.

2. Przez wprowadzanie chloru do wrzącego roztworu trójbromofenolu w lodowatym kwasie octowym.

Pięciochlorofenol



- syn. PCF - przedstawia bezbarwną substancję o temp. topn. 191°C, temp.wrz.309-310°C (z rozkł.), d_{20} 1,98. Związek praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie (0,0018%), dobrze rozpuszcza się w alkoholu (ok. 50%), eterze, acetonie (20%), słabo w CS_2 (3%) i CCl_4 (2%). Z wodnoalkoholowego roztworu pięciochlorofenol krystalizuje jako monohydrat $C_6Cl_5OH \cdot H_2O$ o temp. topn. 174°C.

Pięciochlorofenol ma własności słabego kwasu. Rozpuszcza się w roztworach NaOH i powoli w zimnym roztworze Na_2CO_3. Pozwala się miareczkować alkoholowym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny jako indykatora.

Pięciochlorofenol utleniany zimnym, dymiącym HNO_3 daje czterochloro-p-chinon i chloropikrynę (przy ogrzewaniu wydajność tego związku jest niższa).

Pięciochlorofenolan sodowy z roztworami soli metali ciężkich wytrąca różnokolorowe, trudno rozpuszczalne osady: z $Ag^{\cdot}$ żółty, z $Hg^{\cdot\cdot}$ cytrynowożółty, z $Cu^{\cdot\cdot}$ purpurowy.

Pięciochlorofenol jest selektywną trucizną. Jest bardzo silnym fungicydem i insektycydem. Np. zawartość 0,001% PCF w podłożu całkowicie hamuje wzrost grzyba domowego (Merulius domesticus). Jak podają, drzewo impregnowane PCF nie jest atakowane przez owady, nawet przez termity. PCF jest też zabójczy dla mięczaków. Np. ślimaki giną, gdy w podłożu znajduje się 0,01% pięciochlorofenolu lub 0,0005% pięciochlorofenolanu sodowego.

Pięciochlorofenol jest też silnym herbicydem. Dla zwierząt ciepłokrwistych i ludzi jest też toksyczny, lecz w mniejszym stopniu. Dosis mortalis dla człowieka (per os) wynosi 3-4,5g. Zatrucie PCF nastąpić też może na drodze jego dyfuzji przez skórę. Pięciochlorofenol otrzymuje się następująco:

1. Z fenolu, przez bezpośrednie chlorowanie. Fenol najpierw chloruje się w temp. 60-120°C do trójchlorofenolu, a następnie otrzymany trójchlorofenol z dodatkiem katalizatorów ($FeCl_3$, $SbCl_3$) chloruje się w dalszym ciągu do pięciochlorofenolu w temp. 180-220°C. Zalecają prowadzenie reakcji chlorowania w rozpuszczalnikach organicznych (chlorowane węglowodory). Produkt reakcji przemywa się eterem naftowym, a następnie rozpuszcza w roztworze NaOH, odbarwia dodatkiem 2-3% Na_2O_2 i po odsączeniu od zanieczyszczeń, pięciochlorofenol wytrąca kwasem siarkowym. Surowy produkt oczyszcza się przez rekrystalizację z benzenu.

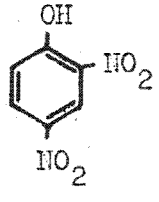
2. Z sześciochlorobenzenu, przez alkaliczną hydrolizę:

$$C_6Cl_6 + 2\ NaOH \longrightarrow C_6Cl_5ONa + NaCl + H_2O$$

Hydrolizę wykonać można przez ogrzewanie sześciochlorobenzenu z alkoholowym roztworem NaOH w autoklawie, pod ciśnieniem, w temp. ok. 200°C, przez okres ok. 5 godzin. Reakcję przeprowadzić można również systemem bezciśnieniowym, przez ogrzewanie sześciochlorobenzenu do wrzenia z roztworem NaOH w glikolu etylenowym lub ogrzewanie z roztworem NaOH w glicerynie, w temperaturze ok. 250°C. Ogrzewanie prowadzi się przez okres 2 godzin. Wydajność do 98% teorii. Produkt reakcji odsącza się, rozpuszcza w wodzie i po ponownym przesączeniu wytrąca kwasem.

Pięciochlorofenol (i pięciochlorofenolan sodowy) stosowany jest do impregnacji drewna. Jako środek impregnacyjny PCF wykazuje szereg zalet, gdyż nie brudzi i nie barwi impregnowanego materiału, nie wywiera też w impregnacie toksycznego działania na organizmy wyższe. PCF dodawany bywa do farb przeznaczonych do malowania kadłubów statków, co zapobiega w znacznej mierze osadzaniu się na kadłubie wodorostów i mięczaków. PCF stosowany jest też do impregnacji i zabezpieczania przed atakiem bakterii i szkodników papieru, skóry, wyrobów tekstylnych. Preparaty na bazie PCF znane są pod różnymi nazwami handlowymi (Prometox, Permatox, Pernchlorol i in.).

Dwunitrofenol



- przedstawia bezbarwne kryształy o temp. topn. 115°C, d_{24} 1,683. Związek trudno rozpuszcza się w wodzie (0,5% w temp.20°C, 4,8% w temp. 100°C), rozpuszcza się dobrze w roztworach alkaliów. Suche sole dwunitrofenolu są silnie wybuchowe. Dwunitrofenol przy ogrzewaniu pod ciśnieniem ze stężoną wodą amoniakalną do 175°C daje 2,4-dwunitroanilinę.

Dwunitrofenol otrzymać można jak niżej:

1. Z orto- lub para-nitrofenolu,przez ogrzewanie z 1 cz. HNO_3 (d 1,37).

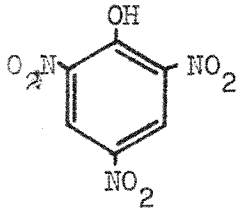
2. Bezpośrednio z fenolu przez nitrowanie:
100 g fenolu wprowadza się do 200 g H_2SO_4 (d 1,84),po czym ogrzewa przez 5 godzin do 130-140°C. Następnie mieszaninę wprowadza się do 300 cm^3 H_2O i w temp. 40-50°C dodaje się mieszając 690 g HNO_3 (d 1,197). Całość pozostawia się przez 24 go-

dziny w spokoju, po czym przez 3 dni ogrzewa na łaźni wodnej, powoli podwyższając temperaturę ogrzewania. Po ukończeniu nitrowania produkt krystalizuje się i odsącza, a następnie dwukrotnie wygotowuje się i krystalizuje z 1 l wody. Wydajność ok. 50 g.

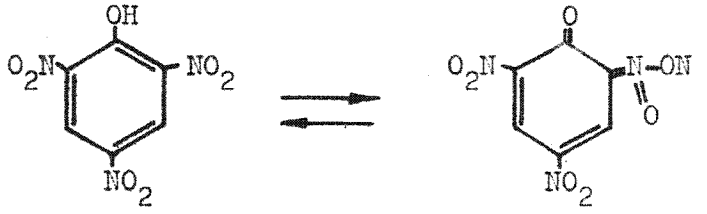
3. Z 1-chloro-2,4-dwunitrobenzenu, przez ogrzewanie z roztworem wodnym NaOH, aż do rozpuszczenia. Produkt wydziela się z roztworu dwunitrofenolanu sodowego przez zakwaszenie.

Dwunitrofenol stosowano swego czasu jako materiał wybuchowy pod nazwą "Picrolo" i "Shellite". Związek używany był do konserwacji drewna. Poza tym stanowi półprodukt do otrzymywania niektórych barwników (np. czerni siarkowej T). Dwunitrofenol jest związkiem silnie trującym. Wzmaga przemianę materii, w związku z czym w małych dawkach (0,1-0,2 g na dobę) stosowany był ongiś jako środek przeciw otyłości.

Kwas pikrynowy



- 2,4-6-trójnitrofenol - przedstawia w stanie zupełnie czystym bezbarwną substancję o temp. topn. 122,5°C. Na powietrzu związek żółknieje, często z powodu tworzenia się soli amonowej z drobnych ilości amoniaku zawartego w powietrzu. W roztworach wodnych kwas pikrynowy przyjmuje barwę intensywnie żółtą. Występowanie barwy w roztworach kwasu pikrynowego może być wynikiem przejścia bezbarwnej formy benzoidowej, w żółtą chinoidową:

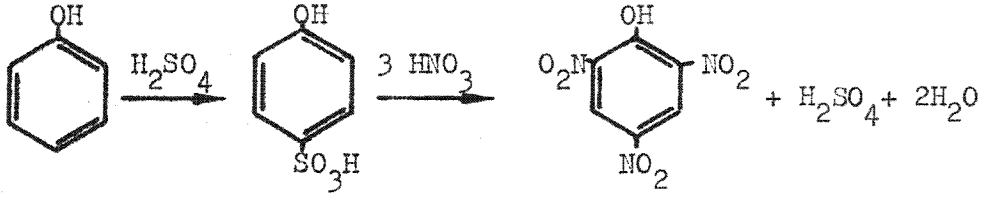


Roztwory kwasu pikrynowego barwią trwale na żółto wełnę, skórę i jedwab. Kwas pikrynowy słabo rozpuszcza się w wodzie (0,7% w temp. 0°C, 1,25% w temp. 20°C, 7,2% w temp. 100°C).

Oprócz kwasu pikrynowego znane są i inne trójnitrofenole, np. izomery: 3,4,6- (temp. topn. 96°C), 2,3,6- (temp. topn. 117°C) oraz 2,3,5- (temp. topn. 119°C). Nie mają one jednak żadnego znaczenia technicznego.

Kwas pikrynowy ma smak bardzo gorzki. Jest trujący i wywołuje objawy żółtaczki.

Kwas pikrynowy otrzymywany jest przez nitrowanie fenolu. Jednakowoż reakcja ta biegnie bardzo gwałtownie, przechodząc przez stadia pośrednie. Dlatego też fenol przeprowadza się najpierw w kwas p-fenolosulfonowy, który następnie dopiero poddaje się nitrowaniu:



Przy nitrowaniu do pierścienia wchodzą najpierw dwie grupy NO_2 w położeniu orto do grupy OH, później zaś trzecia grupa nitrowa zastępuje grupę sulfonową. Na otrzymywanie kwasu pikrynowego istnieje wiele przepisów.

Np. 50 g krystalicznego fenolu miesza się z 200 g H_2SO_4 (1,84). Temperatura podnosi się do 65-70°C. W razie operowania lekko zawilgoconym fenolem sulfonowanie prowadzi się w temp.wyższej (ok. 80°C). Po ochłodzeniu mieszaniny do temp. pokojowej dodaje się powoli, stopniowo, 350 g HNO_3 (1,4) stosując energiczne mieszanie. Temperatura wzrasta (do 80°C) i ciecz zabarwia się czerwono od wydzielających się tlenków azotu. Reakcję nitrowania prowadzić należy pod dobrym wyciągiem, gdyż jest ona egzotermiczna i połączona z obfitym wydzielaniem tlenków. Reakcja nie jest jednak niebezpieczna. Pod koniec nitrowania temperatura wynosić winna 90-100°C, a gdy ustanie wywiązywanie się tlenków azotu całość ogrzewa się na łaźni olejowej przez kilkanaście minut do 112°C. Po ochłodzeniu mieszaninę poreakcyjną wlewa się do 6-7-krotnej ilości zimnej wody, po czym odsącza i przemywa wydzielone kryształy produktu. Wydajność ok. 88 g.

Nitrowanie fenolu w skali technicznej prowadzono w naczyniach kamionkowych, później w użycie weszły naczynia stalowe, co wymaga równocześnie operowania bardziej stężonym kwasem azotowym, który nie atakował by materiału aparatury. Ze względu na charakter reakcji pociąga to za sobą konieczność przejścia poprzez stadium kwasu fenolodwusulfonowego. Postępowanie tego rodzaju wpłynęło w pewnym stopniu na podwyższenie wydajności:

94 cz. fenolu miesza się z 400 cz. 20%-ego oleum i ogrzewa do 100°C, co prowadzi do powstania dwusulfofenolu. Produkt reakcji ochładza się do 40°C, rozcieńcza dodatkiem 200 cz. 98%-ego H_2SO_4, po czym dodaje 80 cz. HNO_3 (1,46 tj. kwas 80%-owy), po upływie 10 minut w temp. 60-68°C wprowadza się nową por-

cję HNO_3 w ilości 80 cz., a wreszcie po upływie dalszych 10 minut w temp. powyżej 80°C dodaje się znów 100 cz. HNO_3. Mieszaninę, podobnie jak poprzednio, ogrzewa się jeszcze jakiś czas, po czym wprowadza do większej ilości wody. Wydzielony kwas pikrynowy odsącza się, przemywa i suszy.

Czysty kwas pikrynowy uzyskać można przez wytrącenie go z rozcieńczonych roztworów w postaci trudno rozpuszczalnej soli sodowej lub potasowej (sól potasowa rozp. w temp. 15°C w 260 cz. H_2O) i powtórne wydzielenie z pomocą H_2SO_4.

Sole kwasu pikrynowego w stanie suchym są ogromnie łatwo wybuchowe (już od lekkiego wstrząsu). Szczególnie niebezpieczne są sole K, Fe, Ca, Cu, Pb. Wyjątek stanowi trudno detonujący pikrynian amonu.

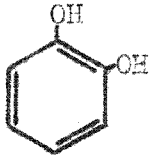
Kwas pikrynowy należy do najsilniejszych materiałów wybuchowych, typu kruszącego. Używany był w czasie I wojny światowej pod nazwami: melinit (franc.), cyddit (ang.), pertit (wł.), shimose (jap.). Austriacki ekrazyt był to albo wolny kwas pikrynowy, albo też zmieszany z dodatkiem ok. 10% nitronaftalenu.

Kwas pikrynowy jest na ogół bezpiecznym i dość trudnym do zdetenowania materiałem (wybucha przy spadku młota pirotechnicznego wagi 2 kg z wysokości 40 cm). Przy ogrzewaniu do 160°C zaczyna się rozkładać, zaś w temp. 300-310°C zapala się, ale bez eksplozji. Zapalony na powietrzu spala się powoli, silnie kopcącym płomieniem. Wybucha pod wpływem inicjatorów. Zapalony na powietrzu ładunek wybucha dopiero przy masie wynoszącej powyżej 1000 kg. Jednakowoż kwas pikrynowy ma i swoje strony ujemne. Po pierwsze pod wpływem wilgoci, śladów azotanów, nitrocelulozy, ulega powolnemu rozkładowi, dzięki czemu

nie nadaje się do długiego magazynowania. Poza tym, jak wspomniano, tworzy łatwo wybuchowe sole, co było już powodem wielu nieszczęśliwych wypadków, np. eksplozji granatu jeszcze przed opuszczeniem lufy działa. Pociski napełnione kwasem pikrynowym (kwas wlewa się w stanie stopionym) muszą być wewnątrz lakierowane lub cynowane (kwas pikrynowy na cynę nie działa). Kwas pikrynowy używany był do celów wojskowych już od r.1886. Dziś kwas pikrynowy jako materiał wybuchowy wyrugowany został z użycia przez wygodniejszy i bezpieczniejszy trotyl.

Kwas pikrynowy znajduje poza tym zastosowanie w farbiarstwie, w garbarstwie do wyprawiania skór oraz w analizie chemicznej (tworzy z szeregiem związków organicznych podwójne, trudno rozpuszczalne połączenia, np. z naftalenem). Najczulszym odczynnikiem na kwas pikrynowy jest chlorowodorek akrydyny, z którym tworzy nierozpuszczalny osad (reakcja o czułości 1:50 000).

Pirokatechina



- syn. 1,2-dwuhydroksybenzen - nazwa niem. **Brenzkatechin** - przedstawia bezbarwną substancję o temp. topn. 104°C, temp. wrz. 245°C, d 1,344. Związek rozpuszcza się w wodzie w ilości 31%/$_{20°C}$, łatwo też w alkoholu i eterze. Pirokatechina jest nieco lotna z parą wodną. Alkaliczne roztwory pirokatechiny na powietrzu brunatnieją, gdyż ulegają utlenianiu. Pirokatechina odbarwia również roztwór $KMnO_4$. Przy wytrząsaniu eterowego rozczynu pirokatechiny z Ag_2O powstaje czerwony orto-benzochinon. Roztwory pirokatechiny z $FeCl_3$

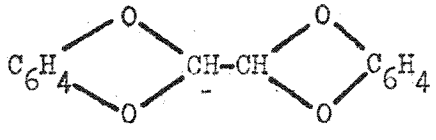
dają zabarwienie zielone, przechodzące po dodaniu $NaHCO_3$ w intensywnie czerwone, albo po dodaniu CH_3COONa w fioletowe. W obojętnym ośrodku octan ołowiu daje z pirokatechiną osad (reakcja charakterystyczna). Pirokatechina łatwo redukuje sole szlachetnych metali. Redukuje też płyn Fehlinga.

Przez redukcję par pirokatechiny wodorem wobec niklu, w temperaturze 130°C, otrzymuje się 1,2-cykloheksanodiol (temp. topn. 76°C), przez redukcję w temp. 250°C powstaje fenol i benzen.

Działaniem obliczonej ilości chloru na pirokatechninę w roztworze lodowatego kwasu octowego, w temp. 0°C, otrzymuje się 3,4,5-trójchloropirokatechinę. Działaniem nadmiaru chloru na roztwór pirokatechiny w CH_3COOH otrzymać można czterochloropirokatechinę.

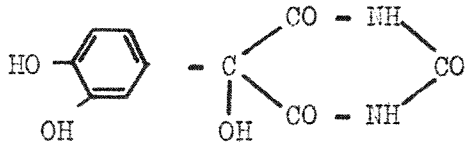
Pirokatechina traktowana w roztworze chloroformowym obliczoną ilością bromu daje trójbromopirokatechninę. 1 cz. pirokatechiny w roztworze 10-15 cz. kwasu octowego daje z 10-12 cz. bromu czterobromo-o-benzochinon.

Stężony kwas siarkowy reaguje z pirokatechiną dając w temp. 100°C kwas pirokatechino-3-sulfonowy. Przy ogrzewaniu pirokatechiny na łaźni wodnej z 30%-owym oleum powstaje kwas 3,5-pirokatechinodwusulfonowy. Roztwór wodny soli sodowej pirokatechiny daje z czterobromoetanem związek o budowie:



Metylowanie pirokatechiny (100 cz.) w roztworze metanolowym za pomocą siarczanu dwumetylu (75 cz.), w temp. -5°C, w obecności KOH, daje weratrol.

Pirokatechina kondensuje się z alloksanem dając połączenie:



Pirokatechina ma własności trujące.

Pirokatechinę otrzymać można jak następuje:

1. Z kwasu protokatechusowego, przez suchą destylację.

2. Z kwasu kawowego, przez suchą destylację.

3. Z katechiny gambirowej lub innych garbników, przez suchą destylację.

4. Z o-aminofenolu, przez ogrzewanie z 10%-owym kwasem solnym, pod ciśnieniem, do 180°C.

5. Z o-chlorofenolu, przez ogrzewanie z NaOH:
26 g orto-chlorofenolu ogrzewa się przez 9 godzin w autoklawie do 190°C wraz z 130 cm^3 20%-ego roztworu NaOH i drobnymi ilościami $CuSO_4$. Wydajność ok. 80% teorii.
Albo: 130 cz. o-chlorofenolu + 500 cz. H_2O + 530 cz. $Sr(OH)_2$ ogrzewa się w autoklawie z dodatkiem śladów $CuSO_4$ przez 9 godzin do 180-195°C. Następnie, po zakwaszeniu, produkt destyluje się jakiś czas z parą wodną, dla wypędzenia resztek nieprzereagowanego o-chlorofenolu i utworzonego ubocznie fenolu. Pirokatechinę z pozostałości ekstrahuje się eterem.

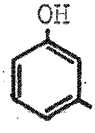
6. Z o-sulfofenolu, ze słabymi wydajnościami, przez alkaliczne stapianie w temp. 330-360°C.

7. Z wody wytlewnej i smoły pierwszorzędowej węgla kamiennego i brunatnego. Ekstrakty fenolowe uzyskane ze smoły metodą metasolwan i z wody pogazowej metodą fenosolwan poddaje się destylacji, odbierając frakcję wrzącą pod ciśnieniem 25 mm Hg

w temp. 130-150°C. Frakcję tą przemywa się trójchloroetylenem, który rozpuszcza selektywnie zanieczyszczenia. Po odsączeniu otrzymuje się jako pozostałość czystą pirokatechinę.

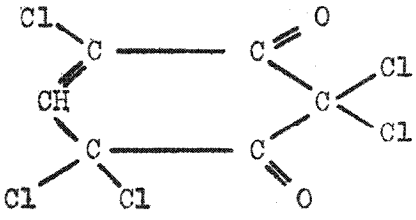
Pirokatechina stosowana bywa jako wywoływacz fotograficzny. Używana jest do różnych syntez oraz w analizie. Sól bizmutowa czterobromopirokatechiny stosowana jest w medycynie jako antyseptyk.

Rezorcyna



- syn. m-dwuhydrooksybenzen - stanowi bezbarwną substancję o słodkim smaku, dobrze rozpuszczalną w wodzie (46% w temp. 0°C, ok. 70% w temperaturze 30°C), alkoholu (ok. 61% w temp. 15°C) i eterze, słabo w chloroformie, CS_2, benzenie (ok. 0,25%). Temp. topn. 110°C, temp. wrz. 276°C, temp. wrz./$_{16}$ 178°C, d_{15} 1,27. Rezorcyna podczas przechowywania, zwłaszcza w obecności wilgoci, ciemnieje. Związek ma silne własności redukcyjne. Redukuje płyn Fehlinga i amoniakalne rozczyny soli srebrowych. Rezorcyna służyć może do otrzymywania koloidalnego złota. Przy stapianiu rezorcyny z NaOH powstaje floroglucyna, obok innych produktów, np. 3,5,3',5'-czterohydroksydwufenylu.

Chlorowanie rezorcyny w roztworze lodowatego kwasu octowego daje 2,4,6-trójchlororezorcynę. Przez chlorowanie rezorcyny w 5-6-krotnej ilości $CHCl_3$ na zimno otrzymuje się najpierw 2,4,6-trójchlororezercynę, która przy dalszym chlorowaniu przekształca się ostatecznie w 2,4,4,6,6-pięciochlorocyklohekseno (1)-dion(3,5):



temp.topn. 92°C

Przy ogrzewaniu rezorcyny z $NaNO_2$ i niewielką ilością wody, w temp. 110°C, powstaje barwnik lakmoid, przyjmujący podobnie jak lakmus niebieskie zabarwienie w obecności alkaliów i czerwone w obecności kwasów.

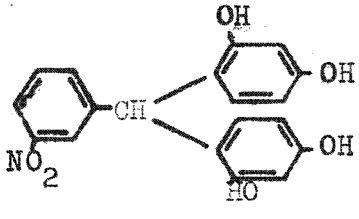
Pod działaniem 2 moli azotynu sodu lub potasu, na zimno, w obecności 2 moli kwasu octowego powstaje dwunitrozorezorcyna.

Pod działaniem kwasu nitrozylosiarkowego na roztwór rezorcyny w stężonym H_2SO_4, w temp. 140°C, powstaje barwnik rezorufina $C_{12}H_7O_3N$.

Rezorcyna przy nitrowaniu HNO_3 w roztworze stężonego H_2SO_4 daje 2,4,6-trójnitrorezorcynę (kwas styfninowy).

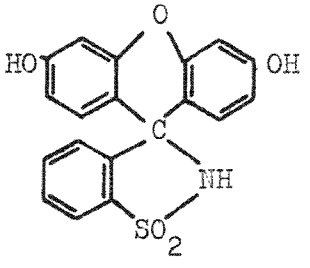
Rezorcyna na zimno daje z równomolarną ilością stężonego H_2SO_4 kwas rezorcynomonosulfonowy. Przy ogrzewaniu rezorcyny z nadmiarem oleum powstaje kwas rezorcyno-4,6-dwusulfonowy.

Rezorcyna przy ogrzewaniu do 150°C z aldehydem m-nitrobenzoesowym kondensuje się dając m nitrobenzylidenodwurezorcynę



Przy ogrzewaniu 1 cz. rezorcyny z 5 cz. $KHCO_3$ i 10 cz. H_2O do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przez okres 1,5-2 godzin, uzyskuje się z wysokimi wydajnościami kwas β-rezorcylowy.

Przy ogrzewaniu 1,23 cz. rezorcyny z 1 cz. sacharyny i 3,5 cz. stężonego H_2SO_4 do 200-220°C otrzymać można rezorcynosachareinę:



Rezorcyna stapiana z bezwodnikiem ftalowym kondensuje się dając barwnik fluoresceinę. Reakcja ta służyć może do identyfikacji rezorcyny.

Rezorcynę otrzymać można różnymi metodami, np.:

1. Z m-fenylenodwuaminy, przez ogrzewanie z 10%-owym kwasem solnym pod ciśnieniem, do 180°C.

2. Z m-aminofenolu, przez dwuazowanie i reakcję zagotowania.

3. Z kwasu benzenodwusulfonowego, który z dodatkiem około 2,5 cz. NaOH i małej ilości wody stapia się przez 8-9 godzin, w temp. 270°C. Zachodzi reakcja:

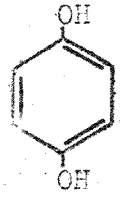
$$C_6H_4(SO_3Na)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2\ Na_2SO_3$$

Stop po ochłodzeniu rozpuszcza się w wodzie, roztwór słabo się zakwasza, a następnie rezorcynę ekstrahuje się eterem. Wyciąg eterowy odparowuje się po czym surową rezorcynę oczyszcza się przez destylację pod próżnią.

Bardzo czułą reakcją na rezorcynę jest traktowanie jej kwaśnych roztworów za pomocą formaliny. W razie obecności rezorcyny wytrąca się biały osad, który przy ogrzewaniu szybko zabarwia się na kolor czerwony. Ilościowo rezorcynę oznacza się przez wytrącenie za pomocą ściśle określonej ilości wody bromowej - trójbromorezorcyny i odmiarowanie nadmiaru pozostałego bromu.

Rezorcyna znajduje zastosowanie jako półprodukt dla przemysłu barwników (otrzymywanie fluoresceiny, eozyny, lakmoidu, dwunitrozorezorcyny jako barwnika zaprawowego na solach Fe oraz sprzęganie rezorcyny z azowanymi aminami), używana jest w przemyśle farmaceutycznym jako składnik różnych maści, służy do produkcji kwasu rezocylowego (środek przeciwmalaryczny) i in.

Hydrochinon



- syn. 1,4-dwuhydroksybenzen - występuje w glukozydzie zwanym arbutyną. Stanowi związek dwupostaciowy. Przedstawia bezbarwne kryształy o temp. topn. 169°C (172°C), temp. wrz./$_{730}$ 285°C. W temperaturze ok. 10°C niższej od temperatury topnienia daje się przesublimować. Związek słabo rozpuszcza się w zimnej wodzie (5,6%/$_{15}$), łatwo w gorącej. Dobrze rozpuszcza się w eterze i alkoholu, bardzo słabo w zimnym benzenie (0,02%). Hydrochinon ogrzewany powyżej temp. topnienia przechodzi częściowo w chinon i chinhydron. Hydrochinon w roztworze wodnym z $FeCl_3$ daje przejściowe niebieskawozielone zabarwienie. Pod wpływem nadmiaru $FeCl_3$ ulega utlenieniu

na chinon. Hydrochinon przepuszczany w fazie parowej przez ogrzane rury rozkłada się na wodór i chinon.

Alkaliczne roztwory hydrochinonu chciwie chłoną tlen, barwiąc się na kolor czerwono-brunatny. Hydrochinon już na zimno redukuje płyn Fehlinga. Redukuje też $AgNO_3$ i inne sole metali ciężkich, dzięki czemu służyć może do otrzymywania koloidalnych metali.

Hydrochinon pod wpływem stężonego HNO_3 ulega prawie w całości utlenieniu na kwas szczawiowy.

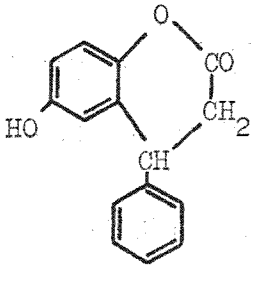
Hydrochinon w roztworze mieszaniny eteru i chloroformu daje z 1 molem bromu bromohydrochinon. Bromowany w lodowatym kwasie octowym 2-4 molami bromu daje 2,5-dwubromohydrochinon oraz trój- i czterobromohydrochinon.

Przy ogrzewaniu hydrochinonu przez 8 godzin ze stężonym H_2SO_4 na łaźni wodnej lub 2 godziny z 3-4 cz. oleum (d 1,895) do 115°C otrzymuje się kwas hydrochinonodwusulfonowy.

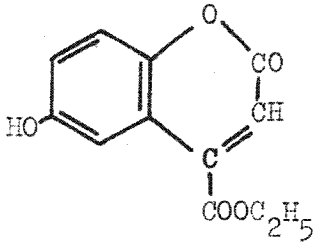
Przy ogrzewaniu hydrochinonu z $CHCl_3$ i KOH (synteza Reimera) powstaje aldehyd 2,5-dwuhydroksybenzoesowy.

Przy ogrzewaniu na łaźni wodnej 11 g hydrochinonu z 20 cm^3 siarczanu dwumetylu i 40 cm^3 20%-ego NaOH otrzymuje się eter dwumetylowy hydrochinonu (temp. topn. 56°C, temp.wrz. 212,6°C).

Hydrochinon przy ogrzewaniu z kwasem cynamonowym w roztworze lodowatego kwasu octowego, w obecności stężonego H_2SO_4, daje hydroksyfenylodwuwodorokumarynę



Hydrochinon wobec stężonego H_2SO_4 reaguje ze szczawianem etylu z wytworzeniem estru etylowego kwasu hydroksykumaryno-karbonowego:



Hydrochinon ma smak słabo słodki. Jest nieco trujący.

Hydrochinon otrzymać można jak następuje:

1. Z aniliny poprzez chinon:

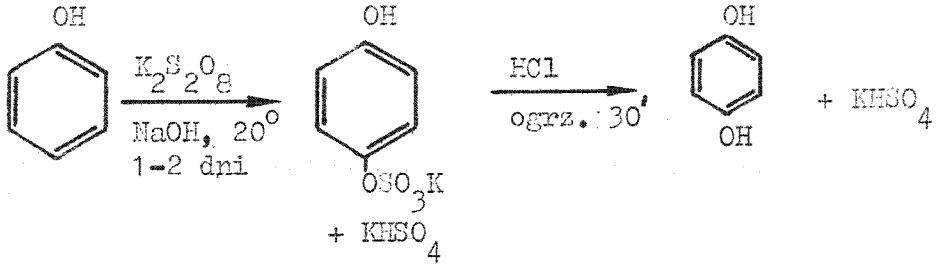
25 g aniliny rozpuszcza się w 200 g stężonego H_2SO_4 i 600 cm^3 wody, ochładza do 5°C, po czym mieszając dodaje kroplami roztwór 25 g $Na_2Cr_2O_7$ w 100 cm^3 H_2O. Po wprowadzeniu całej porcji dwuchromianu mieszaninę pozostawia się w chłodnym miejscu w spokoju na okres kilkunastu godzin. Następnie znowu chłodząc, dodaje się nową pozycję 50 g $Na_2Cr_2O_7$ w 200 cm^2 H_2O. Po upływie dalszych kilkunastu godzin całość wysyca się dokładnie gazowym SO_2. Utworzony hydrochinon ekstrahuje się eterem, następnie eter odparowuje i produkt rekrystalizuje z małej ilości wody.

2. Z p-jodofenolu, przez stapianie z KOH.

3. Z p-aminofenolu, przez dwuazowanie i rozszczepienie fenolowe.

4. Z p-fenylodwuaminy, przez kilkugodzinne ogrzewanie pod ciśnieniem, do 180°C, z 10%-owym kwasem solnym.

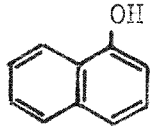
5. Z fenolu, przez utlenienie w alkalicznym ośrodku za pomocą nadsiarczanu potasu. Powstałe kwaśne sole rozkłada się przez ogrzewanie z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi.



6. Z para-dwuchlorobenzenu, przez ogrzewanie pod ciśnieniem w autoklawie, do 220-250°C, z nadmiarem alkoholowego roztworu NaOH.

Hydrochinon znajduje zastosowanie jako wywoływacz fotograficzny, służy też do niektórych syntez.

α-Naftol



- przedstawia bezbarwne igły o palącym smaku. Temp. topn. 94°C, temp. wrz. 278-280°C, d_4 1,224. Jest związkiem trującym. W wodzie rozpuszcza się bardzo trudno, łatwo w alkoholu i benzenie. Sól sodowa topi się w temp. 44°C, sól potasowa w temp. pokojowej jest płynna. Z $FeCl_3$ daje fioletowe zabarwienie i osad. α-Naftol jest lotny z parą wodną. Z kwasem pikrynowym daje podwójne połączenie w postaci żółtych igieł o temp. topn. 190°C. Pod działaniem suchego HCl na alkoholowy roztwór α-naftolu powstaje eter etylonaftolowy. Jest to olej o temp. wrz. 260°C. Eter ten otrzymać też można przez ogrzewanie roztworu α-naftolu w alkoholu etylowym, w obecności stężonego kwasu siarkowego. Chlorowanie α-naftolu daje 2-chloro-1-naftol, igły o temp. topn. 64°C. Bromowanie w roztworze lodowatego kwasu octowego prowadzi do 2,4-dwubromo-1-naftolu (temp. topn. 111°C).

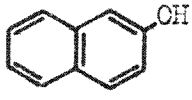
α-Naftol otrzymać można z α-naftyloaminy lub kwasu α-naftalenosulfonowego:

1. W emaliowanym autoklawie z mieszadłem ogrzewa się przez 8 godzin w temp. 200°C, pod ciśnieniem 14 at, 143 cz. α-naftyloaminy z dodatkiem 1000 cz. wody i 110 cz. stężonego kwasu siarkowego. Następnie, po ochłodzeniu autoklawu, oddziela się osad α-naftolu od roztworu siarczanu amonowego. Produkt oczyszcza się przez destylację pod próżnią. Wydajność 92-95%.

2. Kwas α-naftalenosulfonowy stapia się z 2 cz. NaOH i niewielką ilością wody w temp. 290°C. Stop wlewa się do większej ilości wody i α-naftol wytrąca się z alkalicznego roztworu kwasem mineralnym.

α-Naftol znajduje zastosowanie w przemyśle barwników, służąc do sprzęgania z chlorkami dwuazoniowymi, używany jest jako antyutleniacz tłuszczów i olejów, jako surowiec do różnych syntez i in. Eter naftolofenylowy (otrzymywany przez kondensację α-naftolanu alkalicznego z bromobenzenem lub α-bromonaftalenu z fenolanem sodowym) znajduje zastosowanie w perfumerii.

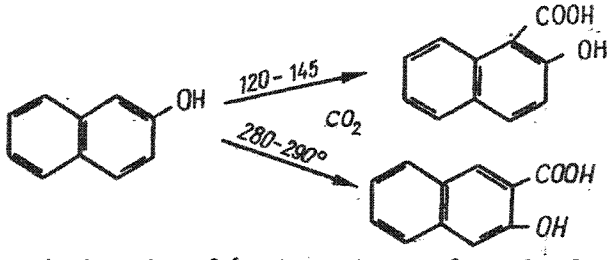
β-Naftol



- występuje w niewielkich ilościach w smole pogazowej. Przedstawia ciało bezbarwne, bezwonne, o palącym smaku. Jest mniej trujący jak α-naftol. Temp. topn. 123°C, temp. wrz. 285°C, d_4 1,217. Jest lotny z przegrzaną parą wodną. Trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo w eterze, alkoholu, benzenie. Sól sodowa topn. 120°C, sól potasowa topn. 39°C. β-Naftol z $FeCl_3$ daje

najpierw zabarwienie słabo zielone, a później powstaje biały osad β,β-dwunaftolu. Z kwasem pikrynowym β-naftol daje podwójne połączenie w postaci pomarańczowych igieł o temp.topn. 157°C.

β-Naftol (a ściślej jego sucha sól sodowa) przy ogrzewaniu w temp. 120-145°C z dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem ulega karboksylowaniu, dając kwas 2-hydroksynaftoesowy,w temp.280-290°C kwas 3-hydroksynaftoesowy:



β-Naftol uzyskuje się głównie z kwasu β-naftalenosulfonowego, przez stapianie alkaliczne:

200 cz. NaOH z dodatkiem 60 cz. wody ogrzewa się do 270°C i po uspokojeniu się płynu (ustaniu pienienia) dodaje się 500cz. β-naftalenosulfonianu sodowego. Po wprowadzeniu całej porcji związku temperaturę podnosi się zwolna do 290-300°C, a wreszcie stop przez 30 minut utrzymuje się w temp. 315°C.Następnie stop jeszcze na gorąco wlewa się do większej ilości wody (niebezpieczne!) lub też po ostygnięciu miele się i rozpuszcza. Alkaliczny roztwór naftolanu sodowego zakwasza się 50%-owym H_2SO_4 i odfiltrowuje. Preparat po przemyciu i wysuszeniu oczyszcza się przez destylację pod próżnią. Wydajność ok. 150 cz. β-naftolu. Pozostająca po destylacji produktu krucha masa służyć może jako materiał izolacyjny, bądź też poddana sulfonowaniu daje związki typu syntetycznych garbników.

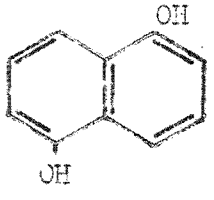
β-Naftol znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle barwników do sprzęgania ze związkami dwuazoniowymi, stanowi punkt wyjścia do syntezy ważnych pochodnych, jak antyutleniacze olejów, tłuszczów i kauczuku, katalizatory do zmydlania tłuszczów na zimno etc.

Produkty kondensacji β-naftolu z formaldehydem tworzą związki typu żywic, podobnie zresztą jak i produkty kondensacji z aldehydem octowym, chlorkiem benzylu i in.

Eter metylowy β-naftolu pod nazwą neroliny znajduje zastosowanie w perfumerii.

α i β-naftol są związkami trującymi. Stosunkowo łatwo dyfundują przez skórę. Drażnią nerki i mogą wywołać ich zapalenie.

1,5-Dwuhydroksynaftalen



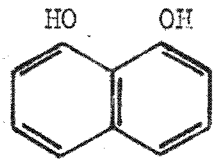
- przedstawia bezbarwne igły o temp.topn. 258°C. Związek w roztworach alkalicznych łatwo utlenia się. W stanie wolnym jest trudno rozpuszczalny w wodzie i benzenie, łatwo w eterze i acetonie.

Przy ogrzewaniu do 300°C pod ciśnieniem z amoniakiem daje 1,5-naftalenodwuaminę.

1,5-Dwuhydroksynaftalen otrzymuje się przez ogrzewanie 100 cz. kwasu 1,5-naftalenodwusulfonowego z 300 cz. NaOH i 100 cz. H_2O, w autoklawie do 250°C. Po zakończeniu reakcji stapiania alkalicznego i ochłodzeniu autoklawu stop rozpuszcza się w wodzie i dwuhydroksynaftalen wytrąca się z alkalicznego roztworu kwasem mineralnym.

Związek znajduje zastosowanie w przemyśle barwników.

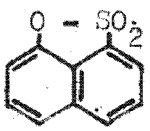
1,8-Dwuhydroksynaftalen



- stanowi związek o temp. topn. 140°C, trudno rozpuszczalny w wodzie zimnej, dość łatwo w gorącej, łatwo też w eterze, benzenie, toluenie.

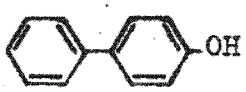
Związek z $FeCl_3$ daje zabarwienie ciemnozielone. Ze związkemi dwuazoniowymi sprzęga się w położeniu 4, drugi raz w położeniu 5. Przy ogrzewaniu do 300°C z amoniakiem pod ciśnieniem daje 1,8-dwuaminonaftalen.

1,8-Dwuhydroksynaftalen otrzymuje się z naftosultonu

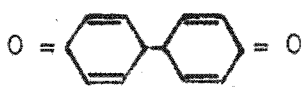


(temp. topn. 154°C, uzyskiwanego przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym produktu dwuazowania kwasu 1-amino-8-naftalenosulfonowego, tzw. kwasu peri), przez ogrzewanie w autoklawie pod ciśnieniem do 280°C z 50%-owym roztworem NaOH.

4,4-Dwufenol



- przedstawia bezbarwną substancję o temp. topn. 270°C. Związek przy ogrzewaniu sublimuje. Jest trudno rozpuszczalny w wodzie i benzennie, dość łatwo w alkoholu i eterze. Dwufenol w rozczynie eterowym utlenia się pod wpływem PbO_2 dając dwufenochinon



Dwufenol przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym do 100°C daje kwas 4,4'dwufenolo-3,3'-dwusulfonowy. W temp. 120°C otrzymać można pochodną trójsulfonową, w temp. 180°C czterosulfonową.

Dwufenol w roztworze H_2SO_4 pod wpływem śladów NO_2 daje niebieskie zabarwienie. Roztwór dwufenolu nie daje z $FeCl_3$ barwnej reakcji.

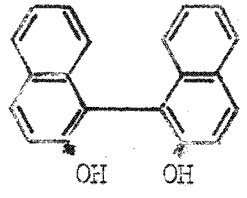
4,4'-Dwufenol otrzymać można jak następuje:

1. Z kwasu 4,4'-dwufenylodwusulfonowego, przez alkaliczne stapianie.

2. Z benzydyny, przez dwuazowanie i reakcję rozszczepienia fenolowego.

3. Z fenolu, przez utlenianie $KMnO_4$ w roztworze 7-10%-ego kwasu siarkowego.

β,β-Dwunaftol



- przedstawia bezbarwne ciało, krystalizujące w postaci blaszek o temp. topn. 216°C. Związek jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. β,β-Dwunaftol otrzymuje się z β-naftolu, przez utlenianie, np. za pomocą chlorku żelazowego:

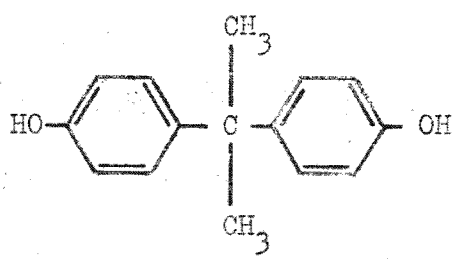
$$2\ C_{10}H_7OH + 2\ FeCl_3 \longrightarrow HO\text{-}C_{10}H_6\text{-}C_{10}H_6\text{-}OH + 2\ FeCl_2 + 2\ HCl$$

28,8 g β-naftolu z dodatkiem 1200 cm^3 H_2O ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia, po czym dodaje porcjami 56g krystalicznego chlorku żelazowego, rozpuszczonego w 120 cm^3 wody, stosując równocześnie intensywne mieszanie. Ogrzewanie i mieszanie kontynuuje się przez kilkanaście do kilkudziesięciu mi-

nut, dopóki nie znikną oleiste krople, w miejsce których pojawia się kłaczkowaty osad β,β-dwunaftolu. Wydzielony osad odfiltrowuje się na gorąco, przemywa wrzącą wodą i suszy. Wydajność 95-96%. Surowy produkt przekrystalizowuje się z wrzącego toluenu.

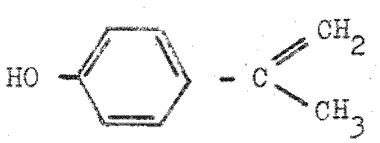
β,β-Dwunaftol jako dwufunkcyjny fenol znalazł ostatnio zastosowanie do uzyskiwania nowego typu żywic epoksydowych.

Dian



- syn.: bisfenol A, nazwa racj. 4,4'-dwuhydroksydwufenylodwumetylometan, 2,2-bis [p-hydroksyfenylo] propan, - przedstawia bezbarwną substancję o temp. topn. 153°C. Produkt techniczny jest zabarwiony kremowo. Dian ma lekki zapach fenolowy. Temp. wrz./$_{4\ mm\ Hg}$ 220°C. Dian bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, rozpuszcza się w wodnych roztworach alkaliów.

Dian pozwala się chlorować i nitrować. Z połączeniami dwuazoniowymi w większości wypadków sprzęganiu nie ulega.
Dian przy ogrzewaniu do temp. 240-250°C ulega rozkładowi, dając mieszaninę fenolu i p-izopropenylofenolu



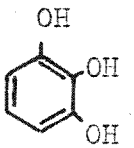
Wymieniony związek przy ogrzewaniu polimeryzuje, tworząc żywicę rozpuszczalną w alkaliach i obdarzoną własnościami pieniącymi.

Dian otrzymuje się z acetonu, który kondensuje się z fenolem, w obecności kwasów mineralnych:
np. 100 g fenolu 23 g acetonu i 15 g stężonego kwasu solnego (d 1,19) ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do 40°C, potem w temp. 60°C, przez okres 2-3 dni. Po ukończeniu reakcji mieszaninę ochładza się, po czym wydzielony dian odsącza i przemywa wielokrotnie wodą dla odmycia nieprzereagowanego fenolu.
Do kondensacji używać można też 72,5%-ego H_2SO_4. Czas reakcji wynosi wówczas ok. 40 godzin.

Niedawno stwierdzono, że wybitny wpływ katalityczny na bieg syntezy dianu wywiera kwas tioglikolowy, pozwalający na wydatne skrócenie czasu reakcji. Np. Z. Brojer podaje następujący przepis na otrzymywanie dianu: 188 g fenolu miesza się za pomocą mechanicznego mieszadła z dodatkiem 640 g 70%-ego H_2SO_4, 2 g kwasu tioglikolowego i 66 g acetonu, utrzymując mieszaninę w temperaturze 38-40°C. Po upływie 30 minut wprowadza się do układu 6 g toluenu (który ułatwia krystalizację dianu). Mieszanie kontynuuje się przez okres 6 godzin. Wydzielony produkt odsącza się na filtrze spiekowym; miesza z 2 litrami zimnej wody, znów odsącza i przemywa 1 l H_2O. Wreszcie osad przenosi się znowu do 2 l H_2O i po dodaniu 8 cm^3 stężonego amoniaku pozostawia kilka godzin w spokoju.
Następnie produkt odsącza się, przemywa zimną wodą i suszy początkowo na powietrzu, a pod koniec w suszarce, w temp. 70°C.

Dian znajduje dziś szerokie zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych do produkcji fenoplastów, żywic etoksylinowych, oraz żywic poliwęglanowych.

Pirogalol



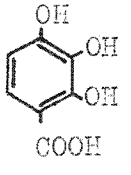
- nazwa racj.: 1,2,3-trójhydroksybenzen- stanowi w stanie czystym bezbarwną substancję o temperaturze topn. 134°C, temp. wrz. 309°C (z częśc. rozkł.), d 1,453. Przy łagodnym ogrzewaniu związek sublimuje.

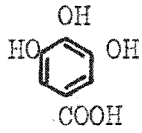
Pirogalol dobrze rozpuszcza się w wodzie (28,5% w temp. 13°C, 38% w temp. 25°C) i alkoholu (50% w temp. 25°C), słabo w benzenie, chloroformie, CS_2.

Pirogalol bardzo łatwo utlenia się dając polifenole, a szczególnie łatwo utlenianie następuje w środowisku alkalicznym. Utlenianie pirogalolu powietrzem w obecności amoniaku prowadzi do powstawania ciemnej substancji, nierozpuszczalnej w wodzie, alkoholu i eterze, rozpuszczalnej w alkaliach. Przy utlenianiu pirogalolu powietrzem w obecności zawiesiny $Ba(OH)_2$ powstaje sześciohydroksydwufenyl.

Szczególnie gwałtownie pirogalol utlenia się pod wpływem wody utlenionej.

Redukcja katalityczna pirogalolu wodorem wobec niklu daje mieszaninę stereoizomerycznych 1,2,3-cykloheksanotrioli.

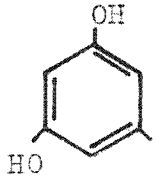
W przyrodzie występują pochodne pirogalolu, głównie w postaci kwasu galusowego (tanina). Ugrupowanie pirogalolu występują w antocyjaninach i innych substancjach naturalnych. Pirogalol ma własności trujące. Kwas pirogalusowy  otrzymać można z pirogalolu, przez ogrzewanie z wodnym, nasyconym roztworem $KHCO_3$.

Występujący w przyrodzie kwas galusowy  jest składnikiem wielu garbników naturalnych, w których występuje związany w postaci glukozydów.

Pirogalol otrzymuje się głównie z kwasu galusowego, przez dekarboksylację: kwas galusowy w postaci 40%-ego roztworu wodnego ogrzewa się w autoklawie (kwasoodpornym lub miedzianym) w temp. 175°C, aż do osiągnięcia obliczonego przyrostu ciśnienia. Po ochłodzeniu ciśnienie niweluje się, roztwór pirogalolu odbarwia węglem aktywowanym, a następnie filtruje, odparowuje i destyluje. Oczyszczanie pirogalolu odbywa się przez destylację pod próżnią.

Pirogalol znajduje zastosowanie do absorpcji tlenu w aparatach Orsata, używany jest jako wywoływacz fotograficzny, służy do farbowania włosów i in.

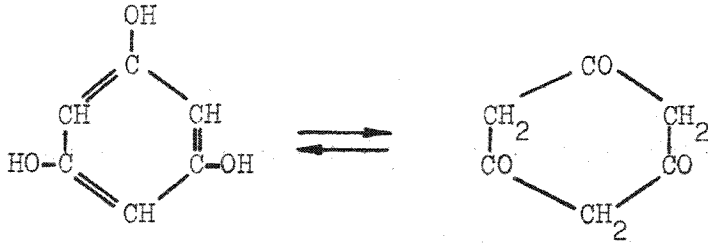
Floroglucyna



- syn. 1,3,5-trójhydroksybenzen - występuje w różnych garbnikach naturalnych. Przedstawia bezbarwną substancję o słodkawym smaku, krystalizującą z 2 cz. H_2O. Kryształy te w temp. 100°C tracą obie cząsteczki wody. Związek bezwodny topi się w temp. 218°C. Hydrat temp. topn. 117°C (pod ciśn.).

Floroglucyna w temperaturze pokojowej rozpuszcza się w wodzie w ilości ok. 1%, dobrze rozpuszcza się w wodzie gorącej. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu i eterze. Z alkaliami daje łatwo rozpuszczalne sole. Z obojętnego roztworu wodnego związek

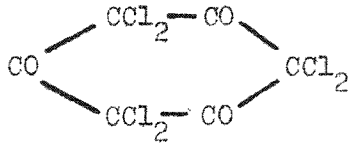
daje się łatwiej wyekstrahować jak z roztworu kwaśnego. Floroglucyna w alkalicznych roztworach absorbuje z powietrza tlen utleniając się. Utlenianie to jest jednak słabsze jak w przypadku pirogalolu. Wodny roztwór floroglucyny z dodatkiem NaOH pod wpływem powietrza zabarwia się na kolor niebiesko-fioletowy. Reakcja ta występuje wyraźniej po dodaniu wody utlenionej (odróżnienie od pirogalolu, który zabarwia się brunatno). Floroglucyna z $FeCl_3$ daje również zabarwienie niebiesko-fioletowe. Ponieważ floroglucyna z alkaliami daje sole (zachowuje się jak fenol), a z trzema molami hydroksyloaminy tworzy trójoksym (zachowuje się jak keton), przeto można ją uważać za związek tautomeryczny, reagujący według wzoru enolowego i ketonowego:



Floroglucyna przez ogrzewanie w wyższej temperaturze kondensuje się dając floroglucyd $C_{12}H_{10}O_5$. Florglucyna redukuje sole metali ciężkich, jak alkaliczny roztwór Cu, roztwory chlorku złota, platyny, azotanu srebra i in. z utworzeniem hydrosoli tych metali.

Floroglucyna może być amalgamatem sodu zredukowana do cykloheksanotriolu. Chlor wprowadzany do wodnego roztworu floroglucyny daje najpierw trójchlorofloroglucynę, a dalej działa utleniająco, dając symetryczny czterochloroaceton i kwas dwuchlorooctowy. Chlorowanie floroglucyny w roztworze chloro-

formu daje trójchlorofloroglucynę, a dalej sześciochlorocykloheksanotrion



Działaniem bromu na wodny roztwór floroglucyny otrzymuje się trójbromofloroglucynę (lepiej w CH_3COOH). W roztworze wodnym przy nadmiarze bromu uzyskać można sześciobromocykloheksanotrion i in.

Floroglucyna kondensuje się z waniliną w roztworze alkoholowym wobec HCl dając 2,4,6,2',4',6',4''-heptahydroksy-3''-metoksytrójfenylometan; $[(HO)_3C_6H_2]_2$-CH-C_6H_3(OH)-OCH_3. Związek ten otrzymać można mieszając przez kilka godzin w temperaturze pokojowej 2,206 g bezwodnej floroglucyny z 1 g waniliny +20 cm^3 alkoholu + 50 cm^3 stężonego kwasu solnego. Związek wydziela się w postaci żółtych kryształów.

Furfurol daje z floroglucyną w obecności HCl nierozpuszczalny osad, jako produkt kondensacji. Reakcja ta służy do oznaczania furfurolu.

Floroglucyna jest trująca dla roślin i zwierząt, choć w znacznie mniejszym stopniu jak i inne fenole. Dawka śmiertelna floroglucyny 1-1,2 g/kg wagi ciała.

Floroglucyna nie strąca białka z roztworów.

Floroglucynę otrzymać można według różnych metod. np.:

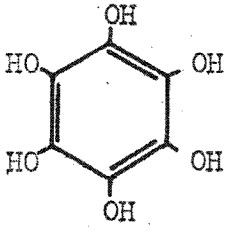
1. Z chlorowodorku 1,3,5-trójaminobenzenu (50 g), przez 8-20-godzinne ogrzewanie do wrzenia z 2000 g wody, w strumieniu wodoru. Po ochłodzeniu, część utworzonej floroglucyny krystalizuje, resztę ekstrahuje się alkoholem amylowym.

2. Z fenolu, obok rezorcyny i pirokatechiny, przez stapianie z ok. 6-krotną ilością NaOH.

3. Z rezorcyny, przez ok. 30 minutowe stapianie z NaOH. W procesie ubocznie powstaje 3,5,3',5'-czterohydroksydwufenyl. Ciemno zabarwiony stop rozpuszcza się w wodzie, zakwasza i ekstrahuje eterem. Po odpędzeniu eteru produkt destyluje się z parą wodną, dla usunięcia nadmiaru nieprzereagowanej rezorcyny. Ze stałej pozostałości po ochłodzeniu ekstrahuje się floroglucynę kwasem octowym.

Floroglucyna znajduje zastosowanie w analizie, służy do wyrobu niektórych barwników oraz do innych syntez organicznych.

Sześciohydroksybenzen



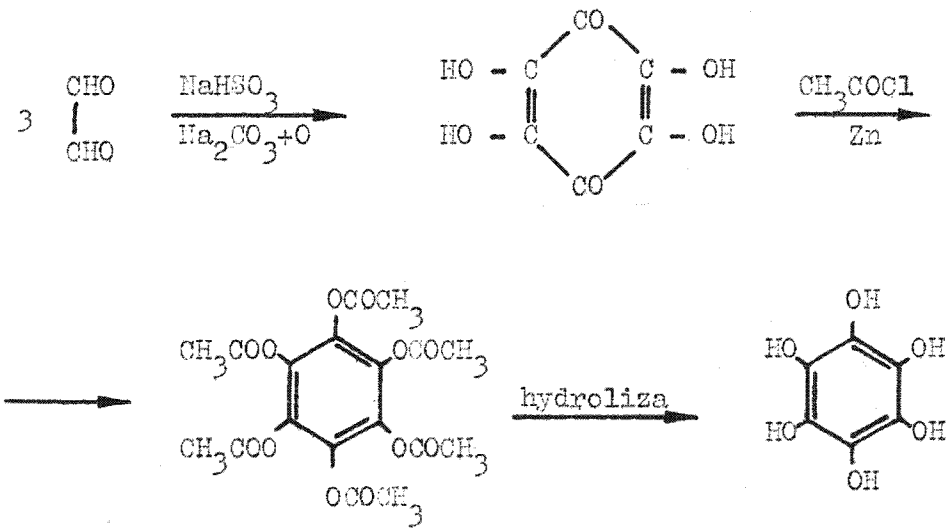
- należy do polifenoli. Przedstawia bezbarwne ciało, słabo rozpuszczalne w zimnej wodzie, alkoholu, eterze, benzenie. Związek redukuje sole metali ciężkich, np. $AgNO_3$.

Już na powietrzu łatwo utlenia się do czterohydroksychinonu. Roztwory sześciohydroksybenzenu z $FeCl_3$ dają przejściowe fioletowe zabarwienie.

Sześciohydroksybenzen otrzymać można przez działania tlenku węgla na stopiony potas: $6\ CO + 6\ K \longrightarrow C_6O_6K_6$. Powstaje sól potasowa, którą rozkłada się następnie za pomocą kwasu solnego. Sól potasowa sześciohydroksybenzenu powstaje jako produkt uboczny przy produkcji potasu metalicznego. Sól ta jest związkiem niebezpiecznym. Pod działaniem HCl daje sześciohydroksybenzen- ale w zetknięciu z wodą, a choćby z wilgotnym powietrzem wybucha.

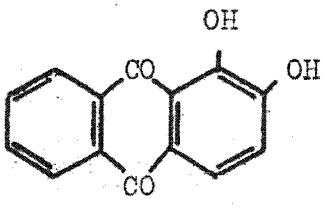
Sześciohydroksybenzen otrzymać też można przez redukcję trójchinyolu.

Dogodną metodę uzyskiwania sześciohydroksybenzenu opracował Homolka: punktem wyjścia jest glioksal, którego połączenie z kwaśnym siarczynem sodu pod wpływem węglanu sodu i czynników utleniających przekształca się w czterohydroksychinon. Ten pod działaniem chlorku acetylu i cynku przechodzi w sześciooctan sześciohydroksybenzenu, który poddany hydrolizie daje sześciohydroksybenzen:



Sześciohydroksybenzen poddany utlenianiu daje kwas rodizonowy.

Alizaryna



- syn.: 1,2-dwuhydroksyantrachinon - tworzy w stanie zupełnie czystym pomarańczowo-czerwone, szkliste kryształy o temp. topn. 289°C. Alizaryna w alkoholu i eterze rozpuszcza się łatwo,(też w CH_3COOH), w wodzie bardzo słabo (100 cz. wody rozpuszcza w 100°C 0,034 cz. alizaryny). Alizaryna łatwo rozpuszcza się z niebiesko-fioletowym zabarwieniem w roztworach alkaliów. Alizaryna w handlu spotykana jest w postaci 20%-owej pasty rzadkiej (zarobiona z H_2O), w postaci pasty gęstej (gęstnienie uzyskuje się przez dodatek skrobii lub dodatek 1%-ta NaCl), albo też w postaci ceglasto-żółtego proszku. Alizaryna jest cennym barwnikiem zaprawowym dla bawełny. Z solami metali tworzy barwne i bardzo trwałe na pranie i światło laki: z tlenkiem glinu czerwony, z tlenkiem chromu bruratno-fioletowy, z tlenkiem żelaza czarno-fioletowy. Alizaryna handlowa stanowi zazwyczaj mieszaninę:

a) właściwej alizaryny (1,2-dwuhydroksyantrachinon),
b) flawopurpuryny (1,2,6-trójhydroksyantrachinon),
c) izopurpuryny (1,2,7-trójhydroksyantrachinon).

Przez utlenienie alizaryny za pomocą MnO_2 w obecności H_2SO_4 powstaje purpuryna (1,2,4-trójhydroksyantrachinon).

Alizarynę otrzymuje się przez ostrożne sulfonowanie antrachinonu (by powstała jedynie monosulfopochodna) i stapianie soli sodowej utworzonego kwasu sulfonowego z ługiem, w obecności soli Bertholeta ($KClO_3$), bądź w obecności azotanu potasu (sole mają za zadanie usuwać wydzielający się wodór, który mógłby na powrót redukować materiał wyjściowy).

Antracen jako punkt wyjścia do produkcji powinien być bardzo czysty. W celu oczyszczenia surowego antracenu przemywa się go zasadami pirydynowymi, olejami acetonowymi i solvent-naftą, po czym poddaje jeszcze sublimacji z przegrzaną do 300°C parą wodną. W pierwszym stadium cyklu produkcyjnego poddaje się antracen utlenieniu do antrachinonu za pomocą mieszaniny chromowej (antrachinon uzyskać też można podług reakcji Friedel-Craftsa z bezwodnika ftalowego i benzenu poprzez kwas benzoilobenzoesowy. Patrz: antrachinon).
Antrachinon rafinuje się za pomocą stężonego kwasu siarkowego, który w temp. 100-130°C sulfonuje zanieczyszczenia, nie atakując właściwego produktu.

Ługi z procesu utleniania antracenu zawierają siarczan chromu, który po zatężeniu fabryki chemiczne sprzedają garbarniom lub zakładom galwanizacyjnym, albo też ługi chromowe przekazują do działu elektrolitycznego utleniania, gdzie na powrót odzyskuje się chromiany. Utlenianie odbywa się w elektrolizerach w przestrzeni anodowej, która od strefy katody oddzielona jest porowatą diafragmą. Przy anodzie wyładowują się jony SO_4, powodując rozkład wody i wydzielanie tlenu, który utlenia jony chromu ze stopnia trzeciego na szósty. Napięcie elektrolizy wynosi ok. 3,5 V, natężenie prądu do 500 A. Temperatura kąpieli utrzymywana jest powyżej 50°C. Elektrody sporządzone są z ołowiu. Na katodzie wydziela się tylko wodór, gdyż jest bardziej elektrododatni jak chrom. Wydatek prądu przy elektrolizie wynosi 350-450 KWh/100 kg CrO_3.

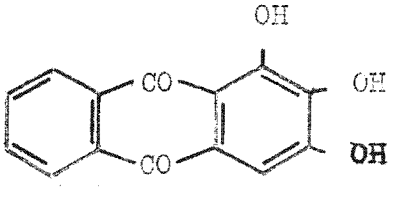
Czysty antrachinon o temp. topn. minimum 275°C poddaje się sulfonowaniu: 500 cz. wag. antrachinonu i 600 cz. wag. 30%-ego oleum ogrzewa się przez 8 godzin do 145°C, w obecności drob-

nych ilości soli rtęci. Następnie masę jeszcze na gorąco przetłacza się do ołowiem wyłożonych skrzyń, a po pewnym czasie rozcieńcza ostrożnie, dodając ok. 7000 cz. wody i odsącza niezsulfonowany antrachinon (80-120 cz.). Odfiltrowany roztwór zadaje się sodą, w celu wykrystalizowania trudno rozpuszczalnej soli sodowej antrachinonosulfokwasu. W celu wydzielenia dalszych partii soli roztwór zatęża się jeszcze w aparatach próżniowych.

Stapianie otrzymanej soli przeprowadza się w autoklawach, ogrzewanych przegrzaną parą. Woda do procesu stapiania musi być wolna od jonów żelaza, gdyż inaczej powstają ciemno zabarwione laki. 625 cz. soli sodowej antrachinonosulfokwasu +1030 cz. NaOH + 650 cz. H_2O + 125 cz. KIO_3 ogrzewa się przez 36-58 godzin do 180°C pod ciśnieniem 4-4,5 at.
Potem stop rozcieńcza się wodą, wygotowuje, po czym z fioletowego roztworu wytrąca się alizarynę kwasem siarkowym. Produkt odsącza się na prasach, przemywa wodą i suszy w temperaturze 105°C.

W handlu znany jest szereg pochodnych alizaryny oraz alizaryny sulfonowane, łatwiej rozpuszczalne, które przeznaczone są głównie do farbowania wełny.

Antragalol



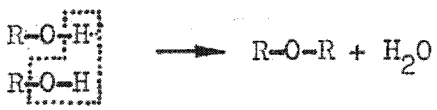
- syn. 1,2,3-trójhydroksyantrachinon. Związek znalazł zastosowanie w farbiarstwie pod nazwą brunatu antracenowego. Na zaprawie chromowej daje trwałe, brunatne wyfarbowania. Antragalol otrzy-

muje się przez ogrzewanie kwasu benzoesowego z kwasem galusowym, w obecności stężonego kwasu siarkowego:

5 g kwasu benzoesowego rozpuszcza się w 30 cm^3 stężonego kwasu siarkowego (d 1,84) i powoli ogrzewając na łaźni olejowej do 90°C dodaje się stopniowo 7 g kwasu galusowego. Następnie temperaturę podnosi się do 120-125°C i utrzymuje ją przez okres 3-4 godzin. Gorącą masę ostrożnie wlewa się do 150 cm^3 wrzącej wody. Wydzielony antragalol odsącza się na gorąco, przemywa 100-150 cm^3 gorącej wody i suszy w temp. 90-100°C. Wydajność 7-8 g (65-70% teorii).

ETERY

R-O-R stanowią produkty podstawienia atomu wodoru w grupie hydroksylowej alkoholu lub fenolu grupą alkilową lub arylową. Etery traktowane być mogą dalej jako dwualkilowe, alkiloarylowe lub dwuarylowe pochodne wody (H-O-H), bądź jako tlenki alkilowe lub arylowe. Etery uważać można wreszcie za bezwodniki alkoholi lub fenoli:



Jeśli rodniki połączone mostkiem tlenowym są jednakowe mówimy o eterach prostych, w razie przeciwnym eter nazywany jest mieszanym R-O-R'. Sumaryczny wzór eterów alifatycznych jest następujący: $C_nH_{2n+2}O$. Etery są więc w pewnym sensie izomeryczne z alkoholami. Jest to przykład metamerii. Etery stanowią w większości ciecze o łagodnym i przyjemnym zapachu. Niższe etery alifatyczne przechodzą w stan wrzenia w temperaturach znacznie niższych jak alkohole, z których się wywodzą, co tłumaczy się brakiem asocjacji drobin, która wywoływana jest z kolei nieobecnością grupy hydroksylowej, głównie za zjawisko asocjacji odpowiedzialnej.

Etery rozpuszczają się słabo lub nie rozpuszczają się wcale w wodzie, rozpuszczają się natomiast dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. Etery odznaczają się znaczną biernością chemiczną i stanowią związki dość trwałe. Nie ulegają działaniu zasad, ani metali alkalicznych. Przy ogrzewaniu z kwasa-

mi rozkładają się z odtworzeniem alkoholi. Stężony kwas siarkowy wytwarza z eterami siarczany alkilowe:

$$R\text{-}O\text{-}R + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ R\text{-}O\text{-}SO_3H + H_2O$$

Pod wpływem silnych czynników utleniających (HNO_3, CrO_3) etery utleniają się, podobnie jak alkohole, tworząc aldehydy (wzgl. ketony) i kwasy. Tlen eterowy może w pewnych wypadkach przyłączać dwie jednostki chemiczne, np. tworzyć może związki addycyjne z chlorowodorem, bromowodorem, kwasem chlorosulfonowym i in., dając związki (sole) typu $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}$. Są to tzw. związki oksoniowe. A. Werner przyjmuje związki oksoniowe za związki o wiązaniach koordynacyjnych, w których połączenie niektórych atomów dochodzi do skutku za pomocą tzw. wartościowości ubocznych. Związki oksoniowe skłonne są do tworzenia kompleksowych jonów: $[R_2O\text{-}H]^{\cdot}\ Cl'$

Katalityczne działanie eteru przy tworzeniu się związków Grignarda tłumaczy się powstawaniem nietrwałych połączeń z halogenkami alkilowymi podobnego typu $\begin{matrix} R & & R' \\ & O & \\ R & & Cl \end{matrix}$.

Etery otrzymywane być mogą jak następuje:

1. Metodą Wiliamsona (1851), działaniem chlorowcoalkilów na alkoholany:

$$R\text{-}ONa + R'J \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + NaJ$$

Metoda ta, udowadniająca zresztą budowę eterów, ma znaczenie laboratoryjne. Na podobnej zasadzie uzyskiwać można i proste etery aromatyczne, działając fenylochlorowcopochodnymi na fenolany. Kondensacja taka biegnie jednak oporniej jak w przypadku pochodnych alifatycznych i wymaga ostrzejszych warunków (wyższej temperatury i ciśnienia).

2. Z chlorowcoalkilów, działaniem tlenku srebra:

$$2\ RJ + Ag_2O \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + 2\ AgJ$$

Metoda ma znaczenie tylko czysto preparatywne.

3. Z alkoholi alifatycznych, przez zewnątrzcząsteczkowe odwodnienie:

$$2\ R\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + H_2O$$

Reakcja ta wykonana być może za pomocą silnych środków odwadniających, jak stężony kwas siarkowy, które przy ogrzewaniu z alkoholami do temp. 130-140°C powodują ich dehydratację. Jednakowoż stwierdzono, że nawet małe ilości kwasu powodują przemianę znacznych ilości alkoholu, co pozwala przypuszczać, że kwas siarkowy działa w reakcji katalitycznie. Wiliamson wysunął hipotezę, że reakcja tworzenia się eterów pod wpływem H_2SO_4 biegnie dwustadiowo. Początkowo z alkoholu i kwasu powstaje kwaśny ester siarkowy (siarczan jednoalkilowy), który podczas ogrzewania reaguje z drugą drobiną alkoholu, dając eter i odtwarzając H_2SO_4. Eter natychmiast z układu oddestylowuje:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5O\text{-}SO_3H + H_2O$$

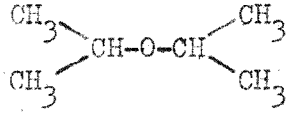
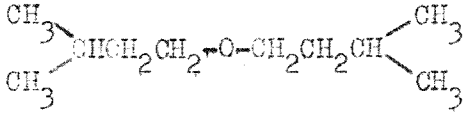
$$C_2H_5O\text{-}SO_3H + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2SO_4$$

Otrzymywanie eterów na drodze odwadniania alkoholi może być również wykonane katalitycznie, w układzie niejednorodnym. Metoda uzyskiwania eterów poprzez odwadnianie alkoholi nadaje się tylko dla najniższych członów alifatycznych. Wyższe alkohole łatwiej ulegają odwodnieniu wewnątrzcząsteczkowemu, dając odpowiednie olefiny. Np. już eter dwuizoamylowy uzys-

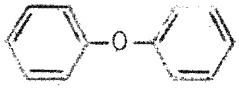
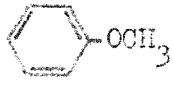
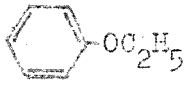
kiwany wymienioną metodą powstaje tylko z wydajnością 12-13%.

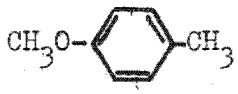
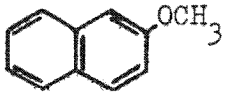
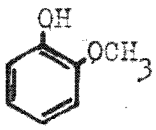
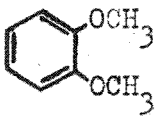
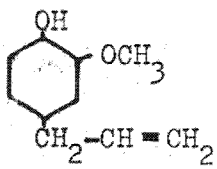
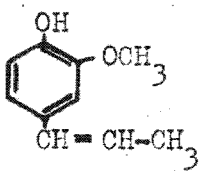
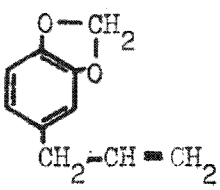
Poniżej zestawiono ważniejsze etery.

E t e r y a l i f a t y c z n e:

		temp. topn.	temp. wrz.
Eter metylowy	CH_3-O-CH_3	-138,5°C	-23,7°C
Eter etylowy	$C_2H_5-O-C_2H_5$	-116,3°C	34,5°C
Eter izopropylowy		-60°C	68°C
Eter izoamylowy			172°C
Eter metylowoetylowy	$CH_3CH_2-O-CH_3$		7,6°C
Eter metylowowinylowy	$CH_3-O-CH=CH_2$	-122°C	5,6°C
Eter ββ-dwuchlorodwuetylowy (chloreks)	$(ClCH_2CH_2)_2O$	-50°C	178°C

E t e r y a r o m a t y c z n e:

Eter dwufenylowy		27°C	259°C
Eter metylowofenylowy (anizol)		-37,5°C	154°C
Eter etylowofenylowy (fenetol)		-29°C	170°C

		temp. topn.	temp. wrz.
Eter metylowo-p-tolilowy			176,5°C
Eter metylo-β-naftylowy (nerolina)		73°C	273°C
Gwajakol		28,5°C	205°C
Weratrol		22,5°C	207°C
Eugenol		-9,1°C	255°C
Izoeugenol		33°C	267°C
Safrol		11,2°C	235°C

Etery alifatyczne znajdują głównie zastosowanie jako rozpuszczalniki, etery aromatyczne służą jako rozpuszczalniki (eter dwufenylowy), ciała zapachowe w perfumeriach (eugenol, nerolina, eter dwufenylowy), znajdują zastosowanie w medycynie (gwajakol), używane są do różnych syntez.

PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH ETERÓW I TLENKÓW

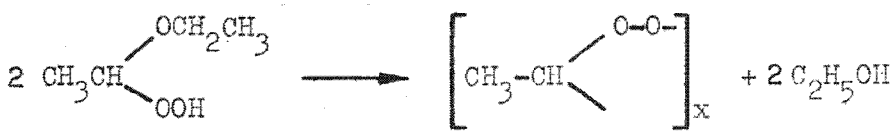
Eter etylowy

$C_2H_5-O-C_2H_5$ - syn. eter siarkowy otrzymany został po raz pierwszy w r. 1540 przez Walerego Cortusa z alkoholu, przez ogrzewanie z kwasem siarkowym i stąd nazwano go eterem siarkowym. Dopiero w r. 1800 Rose dowiódł, że eter siarki nie zawiera. Eter etylowy przedstawia bezbarwną, ruchliwą ciecz o charakterystycznym smaku i zapachu. Temp. krzepn. -129°C, temp. topn. -112,6°C, temp. wrz. 34,5°C, d_{15} 0,720. Eter rozpuszcza się nieco w wodzie (1 cz. eteru rozpuszcza się w 12 cz. wody, tj. 7,7%. Sam eter rozpuszcza ok. 1,2% H_2O). Z alkoholem eter miesza się w każdym stosunku, rozpuszcza też bardzo wiele substancji organicznych. Pary eteru są ciężkie (2,585 razy cięższe od powietrza) i tworzą z powietrzem łatwo palne i wybuchowe mieszaniny. Granice wybuchowości par eteru z powietrzem 1,7-48%. Mieszanina par eteru z powietrzem wybucha już przy ogrzaniu do 190°C! Jak widać więc, eksplozja par eteru nastąpić może nawet bez zetknięcia z płomieniem. Co więcej, zapalenie się par eteru nastąpić może od elektryczności statycznej wytworzonej wskutek przepływu przez rury lub wypływu z kurka lub balonu. Eter ze względu na palność i lotność jest substancją bardzo niebezpieczną. Przy destylacji eteru zachować należy jak najdalej idące środki bezpieczeństwa. Najbezpieczniej eter destylować z łaźni wodnej lub parowej. W razie destylacji eteru na palniku, co zawsze połączone jest

z pewnym ryzykiem, odbieralnik musi być dobrze chłodzony i oddzielony od strefy palnika przegrodą, uniemożliwiającą zetknięcie się ciężkich par eteru z płomieniem. Ciepło parowania eteru 86 kcal/kg, ciepło spalania 8807 kcal/kg, temp. kryt. 194°C, ciśn. kryt. 35°6 ata. Lepkość dyn. w temp.20°C 0,25cP.

Eter tworzy z wodą przy destylacji azeotrop (o zawartości 1,3% H_2O), wrzący o 0,35°C niżej, aniżeli czysty eter. Picie eteru lub wdechanie jego par powoduje oszołomienie, podobnie jak przy zamroczeniach alkoholowych. Przy wdechaniu par eteru o większych stężeniach następuje utrata przytomności, co później wywołuje niekiedy przykre reakcje organizmu w postaci torsji, bólu głowy itp. Eter podczas magazynowania zawsze styka się z powietrzem, czego trudno uniknąć. Wskutek tego następuje częściowe utlenianie związku do nadtlenków typu półacetalowego:

Związki te przy ogrzewaniu przechodzić mogą w polimeryczne nadtlenki etylidenu, z wydzieleniem alkoholu etylowego:



Nadtlenki działają szkodliwie na organizm ludzki (np.w czasie narkozy).

Przy destylacji eteru stanowią niewielką pozostałość, która niezwykle łatwo i gwałtownie wybucha. Ze względu na możliwą obecność nadtlenków eksplodujących przy wzroście ich stężenia

do pewnego punktu krytycznego, destylacja eteru w większych ilościach jest wysoce niebezpieczna. Powstawanie nadltenków katalizowane jest przez ultrafiolet, jony żelaza i in.

Aby uniknąć powstawania nadtlenków, eter przechowywać należy w mniejszych ilościach, w ciemnych, prawie szczelnie wypełnionych naczyniach (by uniknąć poduszki powietrznej). Poza tym wskazane jest dodawanie inhibitorów, w ilości 1: 5000. Jednym z najlepiej działających inhibitorów utrudniających powstawanie nadtlenków jest hydrochinon (też rezorcyna, pirogalol, benzydyna, choć subst. te działają słabiej).
Obecność nadtlenków w eterze wykrywa się jodometrycznie.

Uwalnianie eteru od nadtlenków odbywa się np. w ten sposób, że 800 cz. eteru zadaje się 50 cz. sproszkowanego KOH i pozostawia przez kilka dni w spokoju, po czym eter oddestylowuje się z nad $CaCl_2$. Albo: eter wytrząsa się z wodnym roztworem $FeSO_4$ (jest to jednak niebezpieczne, jeśli eter ma być nadal przechowywany, ze względu na katalityczny wpływ jonów Fe na proces powstawania nadtlenków).

Wybuch nadtlenków następuje wskutek dużego wzrostu ich stężenia w pozostałości destylacyjnej. Aby się uchronić od wybuchu można eter przed destylacją rozcieńczać trudno lotnym rozpuszczalnikiem, np. naftą, w której pozostaną rozpuszczone nadtlenki, nie osiągając niebezpiecznych stężeń.

Eter łatwo rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym, co przypuszczalnie polega na tworzeniu się produktu addycji (soli eteru, czyli chlorku oksoniowego). Eter jest odporny na działanie alkaliów i na zimno kwasów mineralnych (z wyjątkiem HJ). Na gorąco kwasy mineralne eter rozszczepiają.

Eter rozpuszcza w sobie oprócz wielu substancji organicznych także i liczne związki nieorganiczne, np. $AuCl_3$, $PbCl_2$, $FeCl_3$, $HgCl_2$ i in. Chlor działa na eter bardzo energicznie. Pary eteru zmieszane z chlorem wybuchają pod wpływem światła słonecznego.

Eter etylowy uzyskać można praktycznie kilkoma metodami:

1. Przez ogrzewanie alkoholu etylowego ze stężonym kwasem siarkowym:

$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

Przy preparatyce eteru stosować trzeba ściśle przepisane warunki, by uniknąć całkowitego odwodnienia alkoholu do etylenu. 5 cz. 90%-ego alkoholu + 9 cz. stężonego kwasu siarkowego ogrzewa się do 130-140°C. Temperatura reakcji nie powinna opaść poniżej 130°C, gdyż wówczas oddestylowuje nie zmieniony alkohol. Powyżej 140°C powstaje etylen. Pary uchodzące z destylatora kieruje się do chłodnicy. W technice aparaty do produkcji eteru wyłożone są twardym ołowiem. Podgrzewanie aparatów prowadzi się przeponowo za pomocą przegrzanej pary wodnej.

Gazy odpadkowe, nieskroplone w chłodnicy, które mogą jeszcze zawierać pary eteru, przed odprowadzeniem do atmosfery przechodzą przez skruber zraszany alkoholem, który wymywa eter i zmniejsza przez to jego straty. Alkohol ten kierowany jest następnie do produkcji.

Surowy eter zawiera alkohol etylowy, wodę, ślady H_2SO_4. Dla oczyszczenia produkt wytrząsa się czas dłuższy ze sproszkowanym CaO i redestyluje. Pary eteru przepuszcza się czasem przez węgiel aktywny, dla usunięcia ciał empireumatycznych (złowon-

nych). Eter osusza się nad $CaCl_2$. Zamiast kwasu siarkowego do produkcji eteru używać można z korzyścią np. kwasu benzenosulfonowego:

$$C_6H_5SO_3H + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5SO_2OC_2H_5 + H_2O$$

$$C_6H_5SO_2OC_2H_5 + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5SO_3H + (C_2H_5)_2O$$

2. Z etylenu, który ze stężonym kwasem siarkowym tworzy w stosowanych warunkach etylosiarczan, a ten ogrzewany z odpowiednia ilością wody daje eter lub alkohol. Sumarycznie:

$$2\ CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5$$

Etylen absorbuje się pod ciśnieniem w H_2SO_4 (stężonym). Na 1 mol etylenu stosuje się 1-1,4 mola H_2SO_4. Tworzą się mono-i dwualkilosiarczany. **Etylosiarczany miesza się w temp. 125°C z taką ilością wody, by przez hydrolizę otrzymać kwas siarkowy, ok. 70%-owy. Zachodzi reakcja:**

$$2\ CH_3CH_2OSO_3H + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + 2\ H_2SO_4$$

$$CH_3CH_2OSO_3H + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

Mieszaninę poreakcyjną kieruje się do kolumny destylacyjnej. Górą odbiera się parę H_2O, C_2H_5-OH i pary eteru. Dołem odbiera się rozcieńczony kwas siarkowy, który dalej poddawany jest regeneracji przez zatężenie.

Pary z kolumny odkwasza się za pomocą NaOH, a potem destyluje pod ciśnieniem 7 at, w celu odwodnienia.

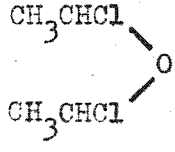
Wodny, rozcieńczony roztwór alkoholu zatęża się w osobnej kolumnie do stężenia azeotropu.

3. Z alkoholu etylowego, który w fazie parowej, w temp. 200-220°C przeprowadza się nad katalizatorem w postaci ałunu glinowego. Wydajność 75%. Przygotowanie katalizatora dla procesu polega na częściowym odwodnieniu ałunu przez stapianie. Ałun po wyprażeniu pozostać musi porowaty (zawartość H_2O 15-20%). Przekroczenie optymalnej temperatury reakcji powoduje powstawanie większej ilości olefin. Obciążenie katalizatora wynosi ok. 0,1 l 95%-ego C_2H_5OH/l, godzinę. 1 kg katalizatora wystarcza do wyprodukowania ok. 1000 kg eteru, tj. pracuje przez okres ok. 6 miesięcy. Katalizator odświeża się przez przemywanie alkoholem.

Surowy eter przemywa się roztworami NaOH, $NaHSO_3$ i destyluje.

Eter znajduje przede wszystkim zastosowanie jako jeden z najważniejszych, organicznych rozpuszczalników i środków ekstrakcyjnych. Używany jest w technice przy produkcji prochu bezdymnego, jedwabiu sztucznego, celuloidu i in. Dobrze oczyszczony eter używany jest powszechnie w chirurgii do narkozy (aether pro narcosi), gdyż okazał się znacznie bezpieczniejszy w użyciu jak chloroform.

Eter α,α-dwuchlorodwuetylowy

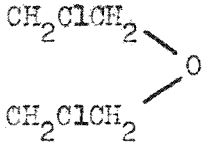


- stanowi ciecz o temp. wrz. 116-117°C, d_{12} 1,1376. Związek bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie, dobrze w organicznych rozpuszczalnikach. Przy chlorowaniu w świetle słonecznym lub wobec lampy kwarcowej daje eter ośmiochloro-

dwuetylowy. Przy ogrzewaniu z wodą hydrolizuje, dając aldehyd octowy i HCl. Z alkoholem tworzyć może eter monochloroetylowy $CH_3CHClOC_2H_5$. W stanie suchym przechowywany być może przez czas dłuższy.

Eter α,α-dwuchlorodwuetylowy otrzymuje się przez wysycanie, przy równoczesnym chłodzeniu, absolutnego aldehydu octowego za pomocą suchego chlorowodoru. Produkt reakcji ogrzewa się, celem odpędzenia nadmiaru rozpuszczonego HCl, po czym poddaje destylacji.

Eter β,β-dwuchlorodwuetylowy



- syn. chloreks - stanowi bliską pochodną iperytu. Jakkolwiek nie ma własności parzących, jest jednak związkiem trującym (silna trucizna oddechowa). Działa słabo drażniąco na błony śluzowe. Przedstawia bezbarwną ciecz o eterycznym zapachu. W wodzie rozpuszcza się bardzo słabo (ok. 1%), dobrze rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Temp. wrz. 177-178°C, temperatura krzepn. -50°C, d_{20} 1,215, n_D^{20} 1,4572.

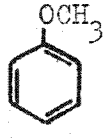
Związek w przeciwieństwie do izomeru α,α (patrz wyżej) odporny jest na działanie wody, a nawet na działanie wody w obecności alkaliów. Ulega jednak łatwo rozkładowi pod wpływem alkoholowych roztworów alkaliów.

Chloreks powstaje łatwo przy ogrzewaniu chlorohydryny etylenowej ze stężonym kwasem siarkowym:

$$2\ CH_2ClCH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl + H_2O$$

Chloreks znajduje zastosowanie do otrzymywania eteru dwuwinylowego, sulfatiazolu, tiokolu B, używany jest jako selektywny rozpuszczalnik przy rafinacji olejów smarowych, proponowany był jako środek owadobójczy, służy w analizie do oznaczania punktu chloreksowego szeregu związków (analogicznie do punktu anilinowego) i in.

Anizol



- syn.: metoksybenzen, eter metylowy fenolu stanowi ciecz o aromatycznej, dość przyjemnej woni, nierozpuszczalną w wodzie, rozpuszczalną w alkoholu i eterze. Temp. topn. -37,3°C, temp. wrz. 154°C, d_{15} 0,9988. Anizol z waniliną i kwasem solnym daje czerwone zabarwienie. Anizol otrzymać można jak następuje:

1. Z aniliny na podstawie reakcji:

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl \xrightarrow{HNO_2} C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CH_3OH} C_6H_5OCH_3 + HCl + N_2$$

43 g bezwodnego chlorowodorku aniliny rozpuszcza się w 300cm^3 absolutnego metanolu i chłodząc lodem dodaje się stopniowo w temp. 0°C 50 g azotynu amylowego. Po 10-15 minutach, po ukończeniu dwuazowania, przez wprowadzenie 300-400 cm^3 eteru wytrąca się całą ilość chlorku fenylodwuazoniowego. Osad ostrożnie odsącza się, przemywa eterem, po czym rozpuszcza w 300 cm^3 metanolu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej. Gdy ustanie wydzielanie się azotu, oddestylowuje się alkohol metylowy. Pozostałość destyluje się z parą wodną. Zebrany olej osusza się za pomocą $CaCl_2$. Wydajność ok. 25 g, tj. ok. 70% teorii.

2. Z fenolu, przez metylowanie siarczanem dwumetylowym:

$$C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + CH_3OSO_2ONa$$

17 g fenolu krystalicznego rozpuszcza się w 26 cm^3 30%-ego NaOH, po czym dodaje się porcjami przez chłodnicę zwrotną 23 cm^3 siarczanu dwumetylu (ostrożnie, silna trucizna!) i energicznie mieszając ogrzewa całość do 50-60°C. Po ok. 30 minutach ciecz podgrzewa się do wrzenia i dodaje w razie potrzeby NaOH do reakcji wyraźnie alkalicznej. Po ochłodzeniu następuje rozdział mieszaniny na dwie warstwy. Pływający po powierzchni olej separuje się i ewentualnie poddaje destylacji. Wydajność ok. 19 g.

Siarczan dwumetylu wykorzystany być też może w całości, tj. reakcja może być przeprowadzona podług schematu:

$$2\ C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow 2\ C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4$$

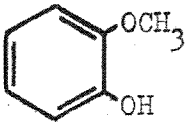
Wymaga to jednak 7-8-godzinnego ogrzewania mieszaniny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, z zastosowaniem niewielkiego nadmiaru fenolu.

3. Z fenolanu sodowego i bromku lub jodku metylowego, przez ogrzewanie pod ciśnieniem w autoklawie.

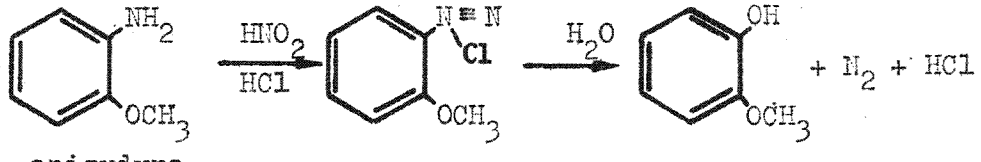
4. Z mieszaniny par fenolu i metanolu, którą w temp. ok. 400°C przeprowadza się nad silnie porowatymi ciałami, np. niepolewaną porcelaną.

Anizol znajduje zastosowanie w perfumerii oraz jako surowiec do różnych syntez organicznych.

Gwajakol



- eter monometylowy pirokatechiny - przedstawia bezbarwne kryształy o temp. topn. 28°C, temp. wrz. 205°C, d_{15} 1,129. Ma swoisty zapach niektórych korzeni. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie, dobrze w alkoholu i eterze. Z chlorkiem żelazowym barwi się niebiesko. Gwajakol powstaje przy suchej destylacji żywicy gwajakolowej. Występuje też w produktach suchej destylacji drewna. Dawniej otrzymywano gwajakol głównie za pomocą frakcjonowanej destylacji smoły drzewa bukowego, z frakcji kreozotowej. Uzyskiwany w ten sposób gwajakol trudno jest jednak oczyścić i uwolnić od towarzyszących fenoli. Obecnie gwajakol uzyskuje się niemal wyłącznie syntetycznie z orto-anizydyny, przez dwuazowanie i rozszczepienie fenolowe:



anizydyna

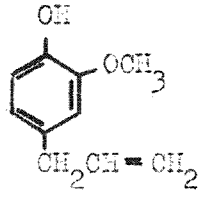
12 cz. orto-anizydyny miesza się z 27 cz. H_2SO_4 (43%-owym) lub obliczoną ilością kwasu solnego i 24 cz. wody. Do mieszaniny dodaje się ok. 50 cz. lodu i po schłodzeniu do 0°C dwuazuje się, dodając 7,5 cz. $NaNO_2$, rozpuszczonego w 30 cz. H_2O. Podczas dwuazowania temperatura powinna utrzymywać się w granicach 0-5°C. Otrzymany roztwór chlorku dwuazoniowego wprowadza się w przeciągu ok. dwóch godzin do mieszaniny zawierającej: 40 cz. $CuSO_4$, 40 cz. $(NH_4)_2SO_4$, 20 cz. Na_2SO_4, 80 cz. H_2O i 60 cz. H_2SO_4 (43%-ego), ogrzewając do 105°C. Po trzech godzinach produkt oddestylowuje się z parą.

Destylat zadaje się 12 cz. NaOH (20%-ego) celem zalkalizowania i poddaje znów destylacji dla odpędzenia zanieczyszczeń (anizol, anizydyna). Pozostałość zakwasza się znów kwasem siarkowym i odpędza gwajakol z parą wodną. Po ochłodzeniu z destylatu wydziela się częściowo gwajakol krystaliczny. Resztę ekstrahuje się z wody eterem. W reakcji rozkładu chlorku dwuazoniowego działa szkodliwie miedź metaliczna.

Gwajakol ogrzewany w alkoholowym roztworze z NaOH i chloroformem daje wanilinę (reakcja Reimera).

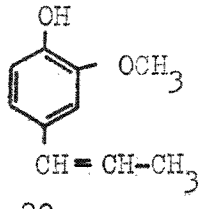
Gwajakol używany jest do różnych syntez, służy np. jak wspomniano do otrzymywania waniliny. Poza tym stosowany bywał w terapii gruźlicy płuc w dawkach 0,05-0,1 g na dobę. Gwajakol stosowany jest też w lecznictwie w postaci zawiesin wodnych, alkoholowych roztworów do pędzlowania oraz w postaci maści. Gwajakol znajduje też pomniejsze zastosowanie w perfumerii, ze względu na dość przyjemny, aromatyczny zapach.

Eugenol



- syn.; para-allilogwajakol, metoksyallilofenol - stanowi główny składnik olejku goździkowego. Ma silny i przyjemny zapach goździków. Przedstawia bezbarwny lub lekko żółtawy olej o temp. wrz. $254^{\circ}C/_{760}$ oraz $123^{\circ}C/_{13}$, d_{15} 1,0717, n_D^{20} 1,539. Eugenol w wodzie rozpuszcza się bardzo słabo, łatwo natomiast w alkoholu i eterze. Na powietrzu i świetle stopniowo brunatnieje. Ma ostry, palący smak. Utleniany nadmanganianem w alkalicznym ośrodku daje wanilinę. Ten sam efekt uzyskać można przy działaniu HgO w temp. 100°C.

Eugenol nie redukuje płynu Fehlinga, redukuje natomiast amoniakalny roztwór soli srebra. Alkoholowy roztwór eugenolu barwi się pod wpływem chlorku żelazowego niebiesko, eugenol nierozcieńczony alkoholem barwi się zielono. Ogrzewanie eugenolu pod ciśnieniem, do 130-140°C z alkoholowym roztworem KOH prowadzi do przegrupowania na izoeugenol:

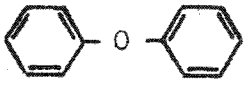


temp. wrz. 261°C, d_{15} 1,09, n_D^{20} 1,573. W reakcji tej tworzą się również ciała smoliste.

Eugenol otrzymuje się z olejku goździkowego, rozpuszczając go w roztworze wodnym, 10%-ego KOH. Po oddzieleniu od nierozpuszczonych terpenów, wydziela się eugenol kwasem solnym, przemywa kilkakrotnie wodą i oczyszcza przez destylację z parą.

Eugenol znajduje zastosowanie w perfumerii i kosmetyce (wody do ust), używany jest do produkcji waniliny. Poza tym stosowany jest czasem w medycynie jako środek dezynfekcyjny i znieczulający. Chroni od ukąszenia komarów (działa jako repellent).

Eter dwufenylowy



- jest substancją o przyjemnym, słodkawym zapachu, przypominającym rezedę i kwiat pomarańczy. Temp. topn. 28°C, temp. wrz. 252°C. Eter dwufenylowy pod wpływem bromu przechodzi w eter 4,4-dwubromodwufenylowy. Przy ogrzewaniu z siarką pod ciśnieniem,

w temp. 350°C, przez okres 15 godzin daje siarczek dwufenylowy. Pod wpływem dymiącego HNO_3 przechodzi w eter 4,4-dwunitrodwufenylowy. Z H_2SO_4 wytwarza pochodną dwusulfonową.

Eter dwufenylowy otrzymać można kilkoma metodami:

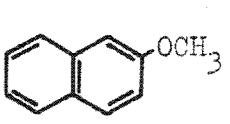
1. Przez ogrzewanie fenolanu potasowego z bromobenzenem do 220°C, w autoklawie zaopatrzonym w mieszadło. Ogrzewanie prowadzi się przez kilkanaście godzin. Ewentualnie do reakcji użyć można chlorobenzenu, ale wówczas temperatura musi być nieco wyższa. Pył miedziany katalizuje reakcję. W wypadku braku mieszadła w autoklawie poleca się użycie rozpuszczalnika dla fenolanu potasowego, np. samego fenolu. Po ukończeniu reakcji i ochłodzeniu mieszaniny oddziela się w rozdzielaczu warstwę wytworzonego produktu. Nadmiar fenolu odmywa się z produktu rozcieńczonym ługiem sodowym. Surowy eter dwufenylowy oczyszcza się przez destylację.

2. Przez suchą destylację fenolanu potasowego z benzenosulfonianem potasowym. Wydajność 40-50%.

3. Eter dwufenylowy powstaje jako produkt uboczny przy hydrolizie chlorobenzenu za pomocą roztworu NaOH, przy produkcji fenolu na skalę fabryczną metodą Dow Chemical Ind.

Eter dwufenylowy zyskał w ostatnich czasach znaczenie jako surowiec do syntez (np. w przemyśle tworzyw sztucznych do otrzymywania pochodnej dwuchlorometylenowej). Znajduje też zastosowanie w perfumerii oraz służy wraz z dwufenylem i naftalenem do wyrobu dowthermu.

Nerolina

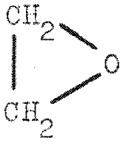


- eter metylowy β-naftolu, syn.: yara-yara, fragarol - krystalizuje w bezbarwnych blaszkach o temp. topn. 72°C, temp. wrz. 274°C, nierozpuszczalnych w wodzie, łatwo rozpuszczalnych w benzenie, trudniej w alkoholu. Związek jest lotny z parą wodną. Pod wpływem mocnych alkaliów ulega hydrolizie. Nerolina ma miły zapach, przypominający kwiat pomarańczy.

Nerolinę otrzymać można łatwo, działaniem siarczanu dwumetylowego na β-naftolan sodowy lub przez kilkugodzinne ogrzewanie 25 cz. β-naftolu z 60 cz. metanolu i 10 cz. stężonego kwasu siarkowego, pod niewielkim ciśnieniem do ok. 140°C. Z mniejszą wydajnością nerolinę otrzymać też można już przez kilkugodzinne ogrzewanie rzeczonej mieszaniny pod chłodnicą zwrotną. Mała ilość sproszkowanej miedzi wpływa katalitycznie na przebieg reakcji. Nerolinę wytrąca się z roztworu metanolowego przez dodatek wody i od nieprzereagowanego β-naftolu uwalnia przez przemywanie rozcieńczonym roztworem NaOH. Po tej operacji produkt przemywa się jeszcze dokładnie czystą wodą i suszy.

Nerolina używana bywa jako tani środek zapachowy do perfumowania mydeł.

Tlenek etylenu



- jest substancją izomeryczną z aldehydem octowym. Przedstawia bezbarwną ciecz o słabej, eterycznej woni. Temp. topn. -111,7°C, temp. wrz. 10,7°C, d_o 0,896, n_D^4 1,3614, lepkość dyn/$_0$ 0,32cP,

napięcie pow./$_{10}$ 26,4 dyn/cm, ciepło właściwe 0,27 kcal/kg,°C, ciepło parowania 138,6 kcal/kg, ciepło spalania 7102 kcal/kg, temp. kryt. 192°C, ciśn. kryt. 49,1 ata. Tlenek etylenu jest łatwo palny. Obok wodoru i acetylenu stanowi gaz o najszerszych granicach eksplosywności. Jego granice wybuchowości w mieszaninie z powietrzem wynoszą 3-80%.

Prężność pary tlenku etylenu wynosi w temp. -65°C 10 mm Hg, w temp. -32°C 100 mm Hg, w temp. -20°C 200 mm Hg.

Tlenek etylenu rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku, podobnie jak w alkoholu, eterze i większości rozpuszczalników organicznych. W tabeli przedstawiono skład fazy parowej i ciekłej wodnych roztworów tlenku etylenu w zależności od temperatury:

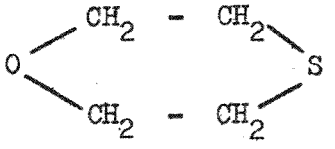
Tabela 7

Temp. wrz. °C	70	57,5	45	33
Tlenek etylenu w parze %	92,5	96	98	100
Tlenek etylenu w cieczy %	3	5	10	20

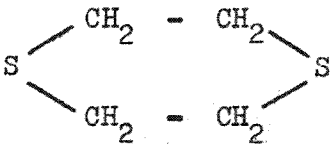
Woda w temperaturze pokojowej bardzo powoli reaguje z tlenkiem etylenu tworząc glikol etylenowy. Reakcja ta może być znacznie przyspieszona w obecności katalizatorów i w podwyższonej temperaturze. Przy ogrzewaniu tlenku etylenu do 200°C z wodą pod ciśnieniem, obok glikolu etylenowego powstaje pewna ilość dwuglikolu i poliglikoli (patrz: glikol etylenowy).

Tlenek etylenu ma odczyn obojętny. Redukcja wodorem tlenku etylenu daje alkohol etylowy. Tlenek etylenu przy ogrzewaniu

do 200°C z siarkowodorem, pod ciśnieniem, w obecności Fe_2S_3 lub Al_2S_3 tworzy glikol tioetylowy (2-merakptoetanol) $HSCH_2CH_2OH$. Ogrzewanie tlenku etylenu i H_2S w analogicznych warunkach, ale wobec Al_2O_3 daje mieszaninę oksytianu:

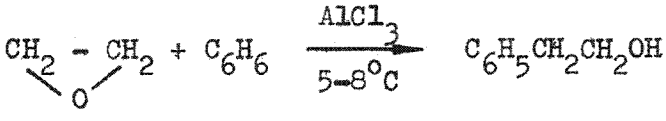


i dwutianu



Tlenek etylenu z acetylenem w obecności $NaNH_2$ tworzy propinokarbinol: $CH \equiv C-CH_2CH_2OH$. Tlenek etylenu ogrzewany sam do 400-500°C, bądź też ogrzewany do 200°C w obecności Al_2O_3 ulega izomeryzacji do aldehydu octowego. Izomeryzację wywołać też można przez wprowadzenie w temp. 0°C do tlenku etylenu gazowego chloru, który jest dobrym katalizatorem tej reakcji. Tlenek etylenu z chlorowodorem daje chlorohydrynę glikolu. Z cyjanowodorem, szczególnie w obecności dwuetyloaminy, tworzy etylenocyjanohydrynę $HOCH_2CH_2CN$.

Tlenek etylenu z absolutnie suchym benzenem, w obecności bezwodnego $AlCl_3$ daje w temp. ok. 5°C z wydajnością 40-60% alkohol fenyloetylowy:



Tlenek etylenu pod wpływem różnych czynników katalitycznych, jak K, KOH, $ZnCl_2$, Sn, $SnCl_4$, $FeCl_3$, chlorowce, węglany, aminy

aromatyczne, ślady wody, ulega polimeryzacji,począwszy od dioksanu, a skończywszy na glikolach polietylenowych:

$$n\ CH_2\text{-}O\text{-}CH_2 \longrightarrow -CH_2CH_2-\left[-O-CH_2CH_2-\right]_{n-1}-O-$$

Polimeryzacja prowadzić może nawet do ciał stałych, o ciężarze cząsteczkowym 10 000 - 70 000 (a nawet kilkaset tysięcy). Polimeryzacja odbywa się z wydzieleniem ciepła (około 25 kcal/mol) i w zamkniętych, niechłodzonych zbiornikach (np.butlach) doprowadzić może w pewnych wypadkach do groźnego wybuchu.

Tlenek etylenu kondensuje się łatwo z amoniakiem tworząc etanoloaminy (głównie trójetanoloaminę).

Tlenek etylenu uzyskuje się w przemyśle w sposób następujący:

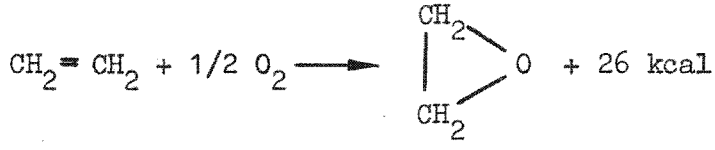
1. Z etylenochlorohydryny, przez ogrzewanie do 100°C z nadmiarem mleka wapiennego:

$$2\ \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O + 2\ H_2O + CaCl_2$$

Produkcja tlenku etylenu jest zwykle powiązana z produkcją etylenochlorohydryny, którą uzyskują z etylenu na drodze addycji cząsteczki kwasu podchlorawego. W procesie produkcyjnym uzyskuje się ok. 5-8%-owe roztwory chlorohydryny. Roztwory te następnie miesza się z 10-20%-owym nadmiarem mleka wapiennego i kieruje na szczyt wieży, do której od spodu wprowadza się żywą parę wodną, pod ciśnieniem ok. 3 at. Roztwór podgrzewa się do 100°C. Uchodzące z kolumny pary przechodzą przez de-

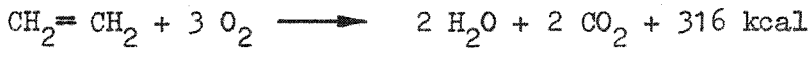
flegmator (chłodnicę zwrotną) do kondensatora. Surowy produkt będący mieszaniną tlenku etylenu, wody, pewnych ilości nieprzereagowanej chlorohydryny i chlorku etylenu, poddaje się w drugiej, 50 półkowej kolumnie frakcjonowaniu. W destylatorze utrzymuje się temp. ok. 80°C, na szczycie wieży 12°C. Destylację prowadzi się z ilością refluksu = 1:1. Górą kolumny odbiera się tlenek etylenu, dołem odpływa chlorek etylenu i wodny roztwór chlorohydryny. Tlenek etylenu poddaje się zwykle jeszcze redestylacji w trzeciej kolumnie.

2. Z etylenu, przez częściowe utlenianie:



$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \quad O \\ CH_2 \end{matrix} + 26\ kcal$$

Reakcji tej towarzyszy nieodłącznie i druga, niepożądana reakcja, w której etylen ulega całkowitemu spaleniu:



$$CH_2{=}CH_2 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ CO_2 + 316\ kcal$$

Przy racjonalnie prowadzonym procesie wydajności tlenku etylenu wynoszą ok. 60% teorii. Najlepszym katalizatorem reakcji jest metaliczne srebro. Sposób przyrządzenia katalizatora, jak również utrzymanie optymalnej temperatury procesu jest ogromnie ważne. Katalizator przyrządza się jak niżej: z roztworu azotanu srebra wytrąca się ługiem tlenek Ag_2O, który po przemyciu miesza się na wilgotno z pokruszonym na ziarna pumeksem, suszy, a dalej redukuje wodorem w temp. 220-240°C. Według innych przepisów silika żel nasyca się stężonym roztworem mleczanu srebra, suszy, wypraża w temp. 200°C, po czym jak wyżej redukuje wodorem. Jako najlepsze nośniki polecane są przez Ame-

rykanów węglik krzemu i węglik glinu. Katalizatory aktywowane są czasem drobnymi ilościami alkaliów (Li). Gotowy katalizator umieszcza się w srebrzonych wewnątrz rurkach reaktora. Rurki opływane są z zewnątrz przez medium ogrzewczo-chłodnicze (dowtherm, olej). Reaktor ma postać wymiennika ciepła. W jednym aparacie znajduje się ok. 3000 rurek z katalizatorem. Reaktory zaopatrzone są w cieńkościenne zaślepki przeciwwybuchowe. Proces odbywa się pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieznacznie powiększonym. Rozcieńczony gazem obojętnym (azot) etylen miesza się z tlenem w stosunku 1:1. Koncentracja etylenu ze względów bezpieczeństwa i ze względu na warunki odprowadzania ciepła reakcji wynosi w gazach zaledwie 3%. Dla lepszego odprowadzania ciepła reakcji i jej stabilizacji, do gazów dodaje się niekiedy pary wodnej. Optymalna temperatura procesu leży między 220-280°C. Czas zetknięcia gazów z katalizatorem wynosi 2-6 sek. Z gazów poreakcyjnych, które przechodzą najpierw przez wymiennik ciepła i chłodnicę wstępną, tlenek etylenu wymywa się w skruberze za pomocą wody lub metanolu. Gazy obojętne podlegają recyrkulacji. Obecnie lansowana jest metoda utleniania etylenu w obecności sfluidyzowanego katalizatora Ag. Proponowano tlenek etylenu z gazów poreakcyjnych adsorbować na węglu aktywnym (I.G.). Metoda ta jednak nie przyjęła się, gdyż przy desorpcji (parowanie węgla przegrzaną parą H_2O) część tlenku przechodzi w glikol etylenowy i poliglikole, dezaktywujące węgiel.

Handlowy tlenek etylenu nie powinien zawierać więcej wilgoci jak 0,3%, aldehydu octowego maks. 0,7%. Tlenek etylenu przechowywany być może w dobrze chłodzonych (wężownice solankowe, natryski wodne) zbiornikach. Zbiorniki przed napełnieniem

powinny być przedmuchane gazem obojętnym. Suchy i czysty tlenek etylenu może być ewentualnie przechowywany w suchych i starannie przekontrolowanych butlach stalowych (w butlach nie należy przechowywać tlenku zbyt długo, unikać też trzeba nagrzewania się butli od słońca!).

Tlenek etylenu pod względem własności trujących odpowiada mniej więcej toksyczności amoniaku. Nie ma wprawdzie specyficznego i silnego zapachu, jednakowoż działa drażniąco na oczy i błony śluzowe nosa, co sygnalizuje o wzroście jego stężenia w danym pomieszczeniu.

Tlenek etylenu ma w pewnym sensie własności regulatora wzrostu roślin (przyspiesza dojrzewanie owoców). Tlenek etylenu znajduje zastosowanie do produkcji glikolu etylenowego i poliglikoli, etylenocyjanohydryny i akrylonitrylu, etanoloamin, alkoholu fenyloetylowego, używany jest jako środek owadobójczy (90% CO_2 + 10% tlenku etylenu) i in.

Tlenek propylenu

$CH_3 - CH - CH_2$ (O) - przedstawia ciecz o zapachu eteru. Temp. wrz. 35°C, temp. topn. -112°C, d_0 0,859.

Związek rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie, alkoholu, eterze.

Pary tlenku propylenu przeprowadzane przez rury ogrzane do 500°C dają mieszaninę złożoną z 2 cz. aldehydu propionowego i 1 cz. acetonu.

Tlenek propylenu przechodząc w temp. ok. 260°C nad Al_2O_3 daje aldehyd propionowy, obok małych ilości acetonu.

Przy ogrzewaniu tlenku propylenu z wodą tworzy się glikol propylenowy. Działaniem HCl na tlenek propylenu otrzymać można 2-chloro-2-propanol.

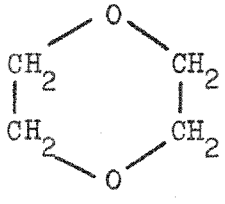
Tlenek propylenu otrzymać można jak następuje:

1. Z 1-chloro-2-propanolu, działaniem KOH lub PbO i wody w zwykłej temperaturze.

2. Z 2-chloro-1-propanolu, działaniem KOH.

Tlenek propylenu znajduje zastosowanie do niektórych syntez, otrzymywania glikolu i poliglikoli propylenowych.

Dioksan

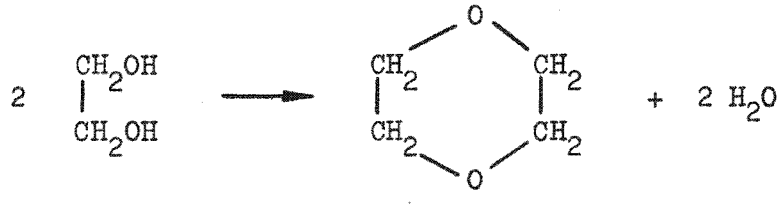


- syn.: dwuoksan, jest eterem wewnętrznym glikolu dwuetylenowego - przedstawia bezbarwną ciecz, rozpuszczalną w wodzie i alkoholu w każdym stosunku. Temp. topn. 11,3°C, temp. wrz. 101°C, d_{15} 1,033.

Dioksan ma w pewnym stopniu własności trujące. Jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji.

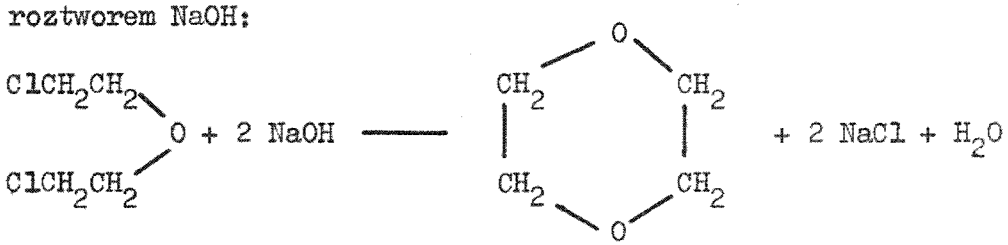
Związek otrzymać można jak następuje:

1. Z glikolu etylenowego, przez ogrzewanie do 150-160°C, z dodatkiem ok. 5% stężonego kwasu siarkowego:



Powstający dioksan oddestylowuje zaraz z naczynia reakcyjnego wraz z częścią wody. Odwodnienie dioksanu odbywa się przez jego wysolenie za pomocą NaOH i redestylację.

2. Z chloreksu, przez ogrzewanie do 100°C z 20-25%-owym roztworem NaOH:

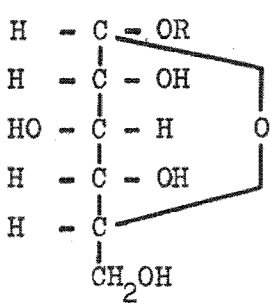


Stosowanie większych stężeń NaOH powoduje powstawanie produktów ubocznych, jak eter winylowy, żywice, aldehyd octowy. Dla uzyskania 70%-owej wydajności, ogrzewanie kontynuować trzeba przez okres ok. 40 godzin. Przy otrzymywaniu dioksanu z chloreksu posługiwać się można również alkoholowym roztworem NaOH w temp. 200°C. Uzyskany dioksan odwadnia się przez destylację znad NaOH.

Dioksan w obecności niklu w temp. ok. 170°C rozkłada się, nawet w sposób wybuchowy.

Dioksan jest znakomitym rozpuszczalnikiem wielu ciał i jako taki znalazł zastosowanie w różnych operacjach laboratoryjnych oraz w niektórych gałęziach przemysłu organicznego.

Glikozydy



- stanowią połączenia typu eterowego, w których wodór redukcyjnej grupy hydroksylowej cukru glukozy lub innego cukru podstawiony został rodnikiem organicznym. Według obecnie przyjętego słownictwa glikozydy stanowią pojęcie ogólne, podczas gdy glukozydy oznaczają konkretnie eterowe pochodne glukozy.

Dzięki zablokowaniu grupy o funkcji aldehydowej i utracie tym samym zdolności do tautomerii, glikozydy zatracają własności redukcyjne charakterystyczne dla aldoz.

Glikozydy egzystować mogą w dwóch formach stereoizomerycznych, odpowiadającym dwom postaciom glukozy.
Najprostszy glukozyd, α-metyloglukozyd powstaje,gdy na roztwór glukozy w absolutnym metanolu działa się suchym chlorowodorem.

α-Metyloglukozyd przedstawia ciało krystaliczne o temp. topn. 165°C, rozpuszczalne w wodzie i obdarzone słodkim smakiem. Pod wpływem rozcieńczonych kwasów glukozyd ten ulega hydrolizie, odtwarzając glukozę i alkohol metylowy. Hydroliza glukozydu nastąpić też może na drodze enzymatycznej (np. pod wpływem inwertyny lub maltazy), stąd też drożdże zawierające odpowiednie enzymy powodują odfermentowywanie roztworów glukozydu.

β-Metyloglukozyd otrzymany być może w rezultacie metylowania wodnych roztworów glukozy za pomocą siarczanu dwumetylu,w środowisku alkalicznym. β-Metyloglukozyd stanowi również ciało krystaliczne, rozpuszczalne w wodzie, o temp. topn. 108-110°C. Pod wpływem alkoholowego rozczynu HCl przechodzi w α-glukozyd. β-Metyloglukozyd jest hydrolizowany przez inne enzymy jak odmiana α (nie hydrolizuje go inwertyna,ale rozkłada go enzym emulsyna).

Podobnie jak metyloglukozydy zachowują się również inne glukozydy tego typu (Etylo-, fenylo- i in.).

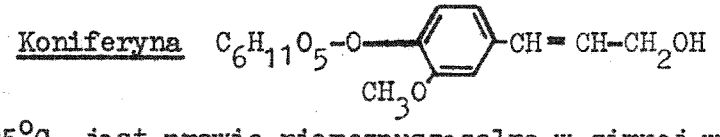
W przyrodzie rozpowszechnione są różnego rodzaju glikozydy, choć pojęcie glikozydów naturalnych jest nieco szersze.

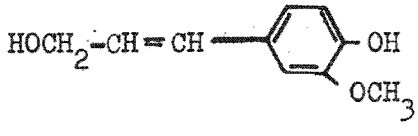
Glikozydy naturalne stanowią ciała, które pod wpływem rozcieńczonych kwasów lub różnych enzymów ulegają hydrolizie, dając m.in. cząsteczkę heksozy lub pentozy. Najczęściej cukrem powstającym przy hydrolizie naturalnych glikozydów jest glukoza, choć może to być również galaktoza (a więc związki galaktozy tego typu powinny się nazywać nota bene galaktozydami), ramnoza itp.

Do ważniejszych glikozydów naturalnych należą:

Salicyna $C_6H_{11}O_5-O-C_6H_4CH_2OH$ - występująca w korze i liściach wierzb (Salix) i topoli. Salicyna pod wpływem enzymów (emulsyna, ptyalina) hydrolizuje dając glukozę i alkohol salicylowy (saligenina):

$$C_6H_{11}O_5-O-C_6H_4CH_2OH + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(CH_2OH)(OH)$$

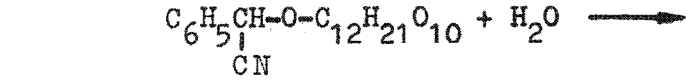
Koniferyna  temp. topn, 185°C, jest prawie nierozpuszczalna w zimnej wodzie (0,5%). Koniferyna występuje w sokach i pędach różnych roślin. Przy hydrolizie rozpada się na cząsteczkę glukozy i alkoholu koniferylowego



Alkohol koniferylowy poddany utlenianiu daje wanilinę.

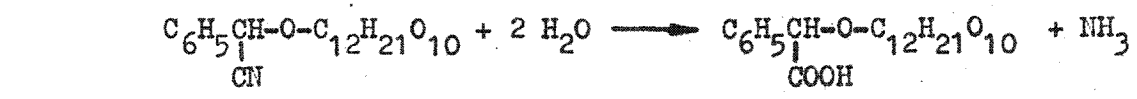
Amigdalina $C_6H_5CH(CN)-O-C_{12}H_{21}O_{10}$ - temp. topn. 215°C, krystalizuje z 3 cz. wody. W wodzie zimnej rozpuszcza się miernie

(8%), bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie gorącej. Słabo rozpuszcza się w zimnym alkoholu, lepiej w gorącym (ok. 9%). Ma smak gorzki. Występuje w gorzkich migdałach, pestkach wiśni, czereśni, brzoskwiń. Amigdalina składa się z cyjanohydryny aldehydu benzoesowego i reszty gencjobiozy. Pod wpływem towarzyszącego jej enzymu emulsyny amigdalina hydrolizuje z wytworzeniem aldehydu benzoesowego, cyjanowodoru i dwóch cząsteczek glukozy:

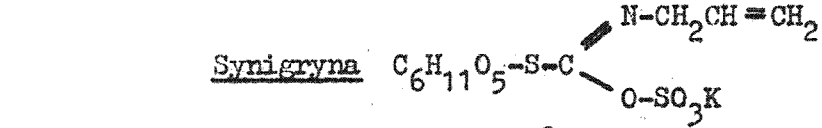


Z powodu wymienionego procesu hydrolitycznego migdały odznaczają się charakterystycznym zapachem (połączony zapach aldehydu benzoesowego i cyjanowodoru).

W ten sam sposób zachodzi rozkład amigdaliny pod wpływem rozcieńczonych kwasów. Alkalia powodują hydrolizę amigdaliny z wytworzeniem kwasu amigdalinowego:



Kwas amigdalinowy ogrzewany z rozcieńczonymi kwasami rozkłada się dając glukozę i kwas migdałowy $C_6H_5CH\langle^{COOH}_{OH}$

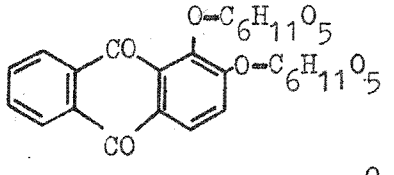


- syn. mironian potasowy, temp. topn. 126°C występuje w gorczycy czarnej (sinopis nigra). Pod wpływem towarzyszącego jej enzymu mirozyny ulega hydrolitycznemu rozkładowi dając glukozę, izosiarkocyja-

nian allilowy, tzw. olejek gorczyczny i kwaśny siarczan potasowy:

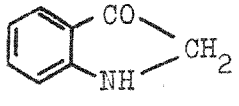
$$C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + CH_2=CH-CH_2NCS + KHSO_4$$

Rozkład ten zachodzi przede wszystkim pod wpływem zimnej wody. Pod wpływem wody gorącej synigrina przechodzi w odmianę nieczynną i trudniej hydrolizującą. Hydrolizie synigryny gorczyna zawdzięcza swój palący smak (też i musztarda).

Kwas ruberytrynowy  przedstawia

żółto zabarwioną substancję o temp. topn. 260°C. Związek występuje w marzannie farbierskiej (Rubia tinctoria). Pod wpływem towarzyszącego jej enzymu erytrozyny lub pod działaniem rozcieńczonych kwasów rozkłada się dając dwie cząsteczki glukozy i alizarynę.

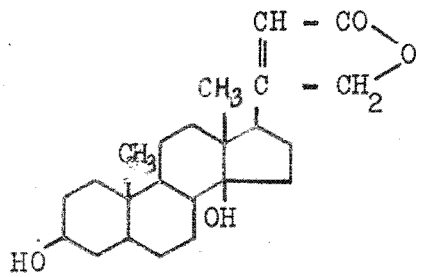
Indykan $C_6H_{11}O_5-O-C_8H_7ON \cdot 3\ H_2O$ występuje w roślinie Indigofera tinctoria i in. Pod wpływem towarzyszącego enzymu indykan ulega hydrolizie w środowisku wodnym, rozpadając się na cząsteczkę glukozy i indoksyl



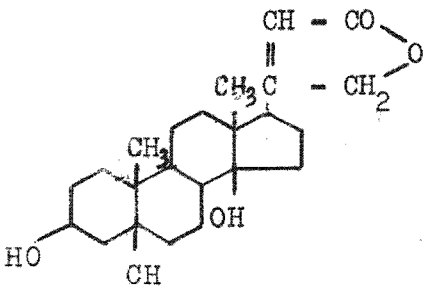
Indoksyl pod wpływem tlenu powietrza utlenia się do indyga. Indykan stanowił kiedyś główne źródło indyga.

Digitalina, digotonina, digitoksyna - występują w naparstnicy (Digitalis purpurea, Digitalis lutea). Pod wpływem roz-

cieńczonych kwasów ulegają hydrolizie dając glukozę oraz związki o bliżej nieznanej konstytucji i skomplikowanej budowie. Ostatnimi czasy stwierdzono, że w skład digitaliny wchodzą połączenia należące do steryn, np.:



digitoksygenina



digoksygenina

Związki te wykazują silne działanie nasercowe(wzmagają skurcz serca), stąd znaczenie digitalis w medycynie.

Naturalnych glikozydów jest bardzo dużo. Wiele z nich odgrywa ważną rolę w praktyce.

ALDEHYDY

$R-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$ - stanowią połączenia zawierające grupę karbonylową $\diagdown CO$, która jedną wartościowością łączy się z rodnikiem organicznym, drugą z wodorem (w odróżnieniu od ketonów, w których grupa karbonylowa łączy się obydwoma wartościowościami z rodnikami organicznymi). W związku z podobieństwem budowy przypominającej ketony, aldehydy dają wiele reakcji właściwych także ketonom.

Nazwa aldehydu pochodzi z łac. alcohol dehydrogenatus, tj. alkohol odwodorniony, jako że aldehydy uzyskane być mogą na drodze odszczepienia dwóch atomów wodoru z drobiny alkoholu pierwszorzędowego.

Aldehydy łatwo utleniają się pod wpływem różnych czynników utleniających, czasem nawet pod wpływem tlenu powietrza, dając odpowiednie kwasy karboksylowe. Dzięki łatwości utleniania się aldehydy wykazują silne własności redukcyjne (redukują np. amoniakalne rozczyny soli srebra, odczynnik Fehlinga itp.).

Aldehydy dają szereg charakterystycznych reakcji:

1. W obecności katalizatorów (Ni, Cu i in.) łatwo ulegają uwodornieniu, dając alkohole pierwszorzędowe:

$$R-CHO + H_2 \xrightarrow{Ni} R-CH_2OH$$

Aldehydy zredukowane być też mogą do alkoholi metodą Meerwein-Ponndorfa, działaniem alkoholanów glinu:

$$R\text{-}CHO + (C_2H_5O)_3Al \longrightarrow R\text{-}CH_2O\text{-}Al(OC_2H_5)_2 + CH_3CHO$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Al(OC_2H_5)_2 + 3\ H_2O \longrightarrow R\text{-}CH_2OH + Al(OH)_3 + 2\ C_2H_5OH$$

2. Aldehydy w roztworach wodnych mogą przyłączać cząsteczkę wody z utworzeniem bliźniaczych glikoli, zwanych hydratami lub wodzianami (dawn. wodnikami) aldehydów

$$R\text{-}CHO + H_2O \longrightarrow R\text{-}C\begin{matrix}OH\\H\\OH\end{matrix}$$

W większości wypadków wodziany aldehydów są bardzo nietrwałe. Nie dają się wydzielić z roztworów i rozkładając się odtwarzają aldehydy. Wyjątek stanowi dość trwały wodzian chloralu, wodzian butyrochloraralu, wodzian terpinu.

3. W obecności małych ilości bezwodnych kwasów (HCl) aldehydy reagują z alkoholami wytwarzając acetale, które uważać można za etery wodzianów aldehydów:

$$R\text{-}CHO + 2\ R'\text{-}OH \xrightarrow{H^+} R\text{-}C\begin{matrix}OR'\\H\\OR'\end{matrix} + H_2O$$

Acetale są odporne na działanie alkaliów.
Pod wpływem wodnych roztworów kwasów mineralnych ulegają one hydrolizie, dając komponenty wyjściowe. Acetale odgrywają pewną rolę w preparatyce organicznej. Przez ich wytwarzanie blokuje się grupę aldehydową, co umożliwia przeprowadzenie szeregu operacji, bez narażenia grupy CHO na atak różnych reagen-

tów (np. przy redukcji). Acetale odznaczają się przyjemnym zapachem. Powstają ubocznie przy utlenianiu alkoholi do aldehydów, tworzą się w procesie leżakowania win. Poli winylowe acetale odgrywają ważną rolę w przemyśle tworzyw sztucznych.

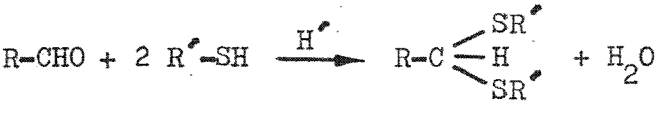
4. Bezwodne aldehydy łączą się z wydzieleniem ciepła z alkoholami (nawet w nieobecności bezwodnych kwasów) dając tzw. półacetale:

$$R\text{-}CHO + R'\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}C\begin{cases} H \\ OH \\ OR' \end{cases}$$

Półacetale są stosunkowo mało trwałe i łatwo ulegają rozkładowi (już przy ogrzewaniu). Utlenianie półacetali prowadzi do powstawania estrów $R - C\begin{cases} O \\ OR' \end{cases}$

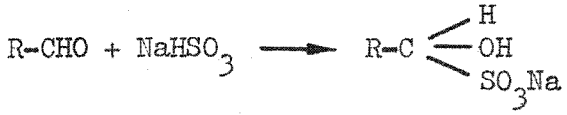
5. Aldehydy reagują w podobny jak opisano wyżej sposób z tioalkoholami (merkaptanami), dając tzw. merkaptale:

$$R\text{-}CHO + 2\ R'\text{-}SH \xrightarrow{H'} R\text{-}C\begin{cases} SR' \\ H \\ SR' \end{cases} + H_2O$$



Merkaptale odznaczają się przykrym zapachem. Pod względem chemicznym cechuje je większa trwałość, zarówno w środowisku alkalicznym jak i kwaśnym.

6. Aldehydy traktowane w temp. $0^{o}C$ nasyconymi roztworami kwaśnego siarczynu sodowego wytwarzają dobrze krastylizujące, trudno rozpuszczalne sole kwasów hydroksysulfonowych:



$$R\text{-}CHO + NaHSO_3 \longrightarrow R\text{-}C\begin{cases} H \\ OH \\ SO_3Na \end{cases}$$

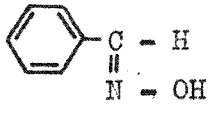
Związki te prawie nie rozpuszczają się w alkoholu i eterze. Przy ogrzewaniu z rozcieńczonymi kwasami lub alkaliami ulegają rozkładowi z odtworzeniem aldehydu. W związku z powyższym aldehydy bywają często oczyszczane poprzez stadium hydroksysulfonianów sodowych.

7. Aldehydy reagują z hydroksyloaminą, dając tzw. aldoksymy:

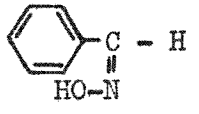
$$R\text{-}CHO + NH_2OH \longrightarrow R\text{-}CH{=}N\text{-}OH + H_2O$$

Oksymy przy ogrzewaniu z kwasami ulegają hydrolizie z odtworzeniem aldehydu.

Aldoksymy aromatyczne egzystować mogą w dwóch izomerycznych odmianach, jako aldoksyny syn- i anti, np.:



Syn. benzaldoksym



Anti-benzaldoksym

Aldoksymy aromatyczne (znacznie łatwiej syn-aldoksymy) mogą być odwodnione do odnośnych nitryli:

$$Ar\text{-}CH{=}N\text{-}OH \longrightarrow Ar\text{-}CN + H_2O$$

8. Podobnie jak z hydroksyloaminą, aldehydy reagują z fenylohydrazyną, hydrazymą, semikarbazydem, dając odpowiednie hydrazony i semikarbazony:

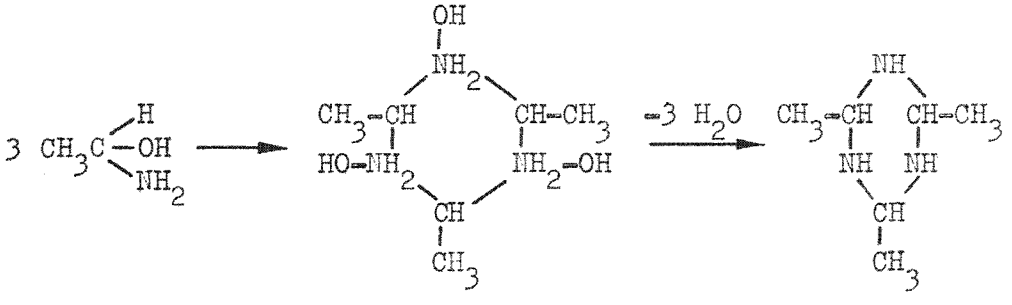
$$R\text{-}CHO + NH_2NHC_6H_5 \longrightarrow R\text{-}CH{=}N\text{-}NHC_6H_5 + H_2O$$

$$R\text{-}CHO + NH_2NHCONH_2 \longrightarrow R\text{-}CH{=}N\text{-}NHCONH_2 + H_2O$$

Związki te, podobnie jak oksymy, przy ogrzewaniu z kwasami ulegają rozkładowi.

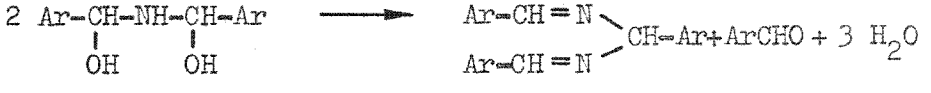
9. Aldehydy alifatyczne reagują z amoniakiem, dając najpierw produkt przyłączenia, zwany aldehydoamoniakiem (oksamina):

Tylko niektóre aldehydoamoniaki są trwałe (np. trójchloroacetaldehydo amoniak $CCl_3CH(OH)NH_2$). Wiele aldehydoamoniaków ulega szybkiej polimeryzacji do trimeru, który łatwo odszczepia trzy cząsteczki wody, przechodząc w cykliczne trójaminy:

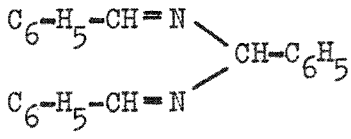


trójmetylo-trójmetyleno-trójamina

Aldehydy aromatyczne początkowo tworzą z amoniakiem nietrwałe oksyamidy (w temp. ok. 0°C), a następnie kondensują się (już nawet przy dłuższym staniu), przechodząc w tzw. hydoramidy:



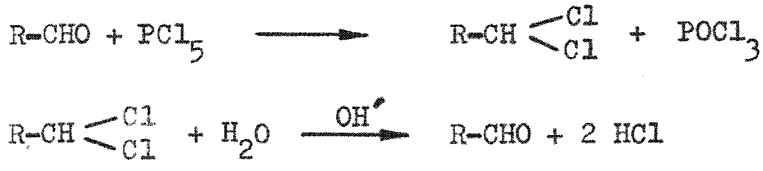
W ten sposób, np. z aldehydu benzoesowego uzyskać można hydrobenzamid:



10. Aldehydy reagują z aminami aromatycznymi z wytworzeniem tzw. zasad Schiffa:

Zasady Schiffa stanowią ciała dość trwałe i dobrze krystalizujące. Aldehydy reagują z aminami alifatycznymi przechodzą w ciekłe połączenia, które łatwo polimeryzują i wytwarzają skomplikowane zasady.

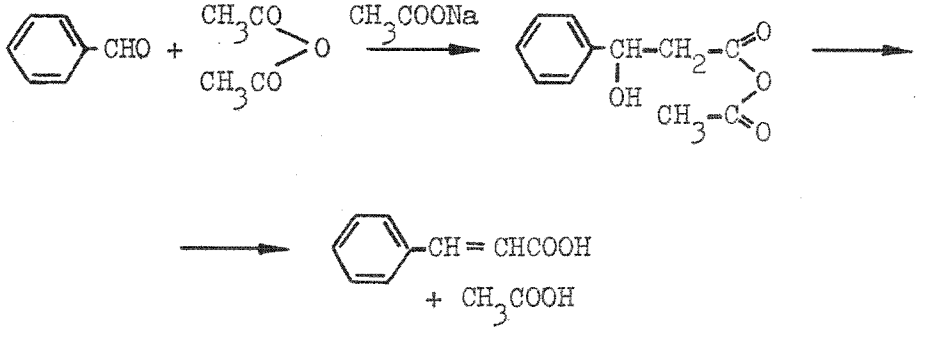
11. Aldehydy pod wpływem PCl_5 dają dwuchlorowcowęglowodory, które ogrzewane z wodą w obecności alkaliów odtwarzają aldehydy:



12. Aldehydy przyłączają łatwo cząsteczkę cyjanowodoru, tworząc odpowiednie cyjanohydryny, czyli oksynitryle:

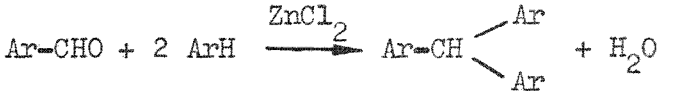
Cyjanohydryny wywodzące się z aldehydów mogą być przez hydrolizę grupy nitrylowej przeprowadzone w hydroksykwasy.

13. Aldehydy aromatyczne kondensują się z kwasami, aldehydami i ketonami alifatycznymi, w obecności środków odwadniających, wytwarzając nienasycone kwasy, aldehydy, bądź ketony. I tak np. aldehyd benzoesowy ogrzewany z bezwodnikiem octowym, w obecności bezwodnego octanu sodowego daje kwas cynamonowy:

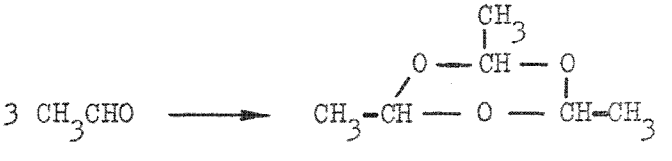


Jest to tzw. kondensacja Perkina (1877).

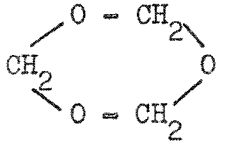
14. Aldehydy aromatyczne przy ogrzewaniu (do temperatury około 250°C) w obecności środków odwadniających ($ZnCl_2$) kondensują się z węglowodorami aromatycznymi, dając pochodne trójfenylometanu:



15. Aldehydy łatwo ulegają reakcji polimeryzacji, która zależnie od rodzaju aldehydu i warunków przebiega różnokierunkowo. Niższe aldehydy, np. aldehyd octowy, pod wpływem małych ilości kwasów mineralnych polimeryzuje dając trójcząsteczkową odmianę, tzw. odmianę para, pozbawioną własności aldehydowych:



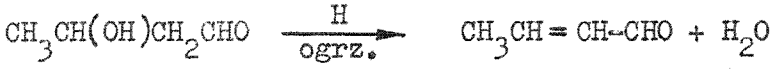
W niskiej temperaturze (ok. 0°C) tworzyć się też może odmiana meta, stanowiąca połączenie czterocząsteczkowe.
Formaldehyd przy polimeryzacji tworzy między innymi trójoksymetylen:



(syn. trioksan)

Pod wypływem drobnych ilości rozcieńczonych alkaliów niektóre aldehydy alifatyczne ulegają tzw. kondenzacji aldolowej, polegającej na ich dimeryzacji z wytworzeniem hydroksyaldehydów, np.:

aldol (tj. aldehyd β-hydroksymasłowy).
Utworzone hydroksyaldehydy ulegają dalszym przemianom. Przy ogrzewaniu w środowisku kwaśnym ulegają odwodnieniu, przechodząc w aldehydy nienasycone, np.:



Pod wpływem stężonych alkaliów, bądź pod wpływem ogrzewania wobec alkaliów rozcieńczonych, aldehydy alifatyczne dają produkty maziste, będące wynikiem polimeryzacji i kondensacji.
Aldehydy aromatyczne pod wpływem katalizatorów alkalicznych, np. NaCN, polimeryzując łączą się węglami aldehydowymi i dają alkoholoketony. Jest to tzw. polimeryzacja benzoinowa, np.:

aldehyd benzoesowy — benzoina

16. Aldehydy aromatyczne (a także w odpowiednich warunkach niektóre aldehydy alifatyczne) ulegać mogą pod wpływem katalizatorów dysmutacji, polegającej na międzycząsteczkowym przegrupowaniu, które powoduje, że część drobin aldehydu utlenia się do kwasu, podczas gdy druga część redukuje się do alkoholu:

$$2\ RCHO + H_2O \longrightarrow RCOOH + RCH_2OH$$

Jest to tzw. reakcja Cannizzaro, odgrywająca dużą rolę w preparatyce organicznej oraz w niektórych procecach biologicznych.

Aldehydy otrzymywane być mogą różnymi metodami:

1. Z pierwszorzędowych alkoholi, przez katalityczne utlenianie, bądź katalityczne odwodornienie:

$$R\text{-}CH_2OH + O \longrightarrow R\text{-}CHO + H_2O$$
$$R\text{-}CH_2OH \longrightarrow R\text{-}CHO + H_2$$

Utlenianie alkoholi prowadzi się wobec katalizatora platynowego lub miedziowego, odwodarnianie wobec kontaktów miedziowo-chromowych, miedziowo-srebrowych, bądź srebrowych, aktywowanych tlenkami różnych metali (np. samaru).

Metody katalitycznego utleniania, bądź odwodarniania alkoholi, nadają się do zastosowania jedynie przy otrzymywaniu niższych aldehydów (aldehydu mrówkowego, octowego). Wyższe alkohole w obecności wymienionych katalizatorów, w temp. 250-400°C, coraz łatwiej ulegają reakcjom odwodnienia, dając olefiny.

Wyższe aldehydy uzyskać można z pierwszorzędowych alkoholi przez utlenienie w fazie ciekłej, przy użyciu mieszaniny chromowej, roztworów $KMnO_4$ lub innych czynników utleniających.

Utlenianie alkoholi prowadzone być musi łagodnie i ostrożnie, gdyż aldehydy łatwo utleniają się dalej do kwasów.

2. Z mieszaniny soli wapniowych danego kwasu organicznego i kwasu mrówkowego, przez suchą destylację:

$$(RCOO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2\ RCHO + 2\ CaCO_3$$

3. Z kwasów karboksylowych, które w fazie parowej, pod wpływem par kwasu mrówkowego, w temp. 400°C i w obecności katalizatora miedziowego osadzonego na silika żelu, ulegają redukcji do odnośnych aldehydów:

$$R\text{-}COOH + HCOOH \longrightarrow R\text{-}CHO + H_2O + CO_2$$

Zadowalające wydajności daje tylko reakcja prowadzona wobec dużego (ok. 10-krotnego) nadmiaru kwasu mrówkowego.

4. Z chlorków kwasowych, przez redukcję katalityczną za pomocą wodoru, w obecności katalizatora palladowego:

$$R\text{-}COCl + H_2 \longrightarrow R\text{-}CHO + HCl$$

5. Z tzw. bliźniaczych chlorowcopochodnych węglowodorów, przez ich hydrolizę za pomocą wodnego roztworu alkaliów lub mleka wapiennego:

$$R\text{-}CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + H_2O \longrightarrow R\text{-}CHO + 2\ HCl$$

Metoda znajduje zastosowanie w wyjątkowych wypadkach, z powodu trudności w otrzymywaniu rzeczonych chlorowcopochodnych. Metoda jest aktualna przy produkcji aldehydu benzoesowego z chlorku benzalu.

6. Z estrów kwasu mrówkowego, działaniem chlorków, bromków lub jodków alkilomagnezowych:

$$HCOOR + R'CH_2MgJ \longrightarrow R\text{-}CHO + R'CH_2OMgJ \xrightarrow{H_2O} RCHO + R'CH_2OH + Mg(OH)J$$

Oprócz wymienionych, dla otrzymywania niektórych aldehydów opracowane jeszcze zostały metody specjalne.

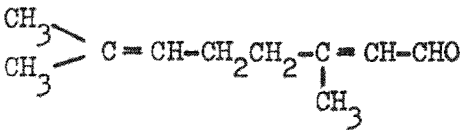
Nazwy aldehydów alifatycznych wyprowadza się z nazwy rodników, przez dodatek końcówki "al", np. metanal, etanal etc. Nasycone aldehydy alifatyczne nazywane są ogólnie alkanalami, aldehydy olefinowe alkenalami, acetylenowe alkinalami. Poniżej zestawiono niektóre ważniejsze aldehydy.

Aldehydy alifatyczne szeregu metanowego:

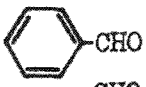
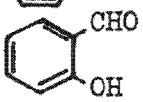
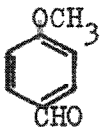
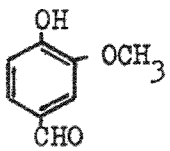
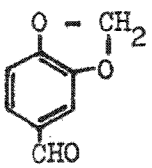
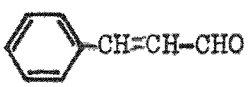
	temp. wrz.	temp. krzepn.
aldehyd mrówkowy (metanal) $HCHO$	$-21^\circ C$	$-92^\circ C$
" octowy (etanal) CH_3CHO	$20{,}8^\circ C$	$-120^\circ C$
" propionowy CH_3CH_2CHO	$49^\circ C$	
" masłowy $CH_3CH_2CH_2CHO$	$73^\circ C$	
" walerianowy $CH_3(CH_2)_3CHO$	$102^\circ C$	
" kapronowy $CH_3(CH_2)_4CHO$	$128^\circ C$	
" enantylowy $CH_3(CH_2)_5CHO$	$155^\circ C$	
" trójchlorooctowy (tzw. chloral) CCl_3CHO	$98^\circ C$	$-57{,}5^\circ C$

Aldehydy nienasycone:

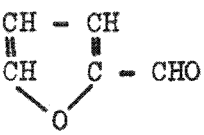
	temp. wrz.	temp. topn.
akroleina $CH_2=CH\text{-}CHO$	$52{,}5^\circ C$	$-87^\circ C$
aldehyd krotonowy $CH_3\text{-}CH=CH\text{-}CHO$	$102^\circ C$	$-74^\circ C$
cytronelal $(CH_3)_2C=CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2CHO$	$207^\circ C$	

		temp.wrz.	temp. topn.
cytral		228°C	

Aldehydy aromatyczne:

aldehyd benzoesowy		178°C	-26°C
" salicylowy		196°C	1,6°C
aldehyd anyżowy		248°C	2,5°C
wanilina		285°C	81°C
piperonal (heliotropina)		263°C	37°C
aldehyd cynamonowy		250°C (z rozkł.)	-7,5°C

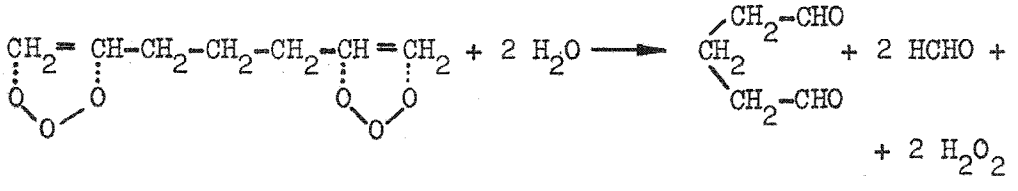
Aldehydy heterocykliczne:

furfurol		162°C	-36,5°C

Pewne znaczenie mają też dwualdehydy i ich pochodne, np. glioksal $\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}$ (temp. wrz. 51°C), cechujący się zdolnością kondensowania się z amoniakiem i formaldehydem na imidazol czyli glioksalinę, związek którego szkielet wchodzi w skład budowy ciał białkowych i niektórych alkaloidów:

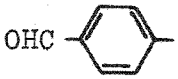
Glioksal powstaje w wyniku utleniania glikolu etylenowego, alkoholu etylowego, aldehydu octowego i in.

Wyższe dwualdehydy otrzymać można jedną z metod ogólnych, bądź z odnośnych dwuolefin, poprzez stadium ozonidów, które rozkładane wodą przechodzą w dwualdehydy:



Dwualdehydy alifatyczne są bardzo skłonne do polimeryzacji. Niektóre z dwualdehydów, np. dwualdehyd bursztynowy, znalazły zastosowanie do syntezy niektórych alkaloidów (kokaina, atropina).

Z ważniejszych dwualdehydów aromatycznych wymienić należy aldehyd tere-ftalowy

 (temp.topn.116°C, temp.wrz.245°C)

Aldehydy analitycznie oznacza się działaniem roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy. W wyniku tworzenia się oksymu uwalnia się HCl, który wobec metyloranżu odmiarowuje się 0,5 N-nym roztworem KOH:

$$RCHO + NH_2OH^{\circ}HCl \longrightarrow RCH=NOH + HCl + H_2O$$

Procentową zawartość aldehydu w próbce obliczyć można ze wzoru:

$$\% \text{ aldehydu} = \frac{a \cdot M}{20 \cdot S}$$

gdzie:

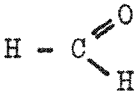
a = ilość cm^3 0°5 N KOH zużyta do zmiareczkowania próbki

M = ciężar cząsteczkowy aldehydu

S = ciężar (naważka) próbki w g.

PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH ALDEHYDÓW

Aldehyd mrówkowy



- syn. formaldehyd, metanal - w zwykłych warunkach jest ciałem gazowym o temp. skrapl. $-21^{\circ}C$, temp. topn. $-92^{\circ}C$, d_{21} 0,815.

Ciepło spalania formaldehydu wynosi 4470 kcal/kg=5989kcal/m^3, gęstość w stosunku do powietrza 1,045.

Skroplony formaldehyd w temp. $-21^{\circ}C$ łatwo polimeryzuje w sposób wybuchowy, wytwarzając stały, biały polimer.Wolniej polimeryzuje już w temperaturze pokojowej. W przedziale temperatur 80-100$^{\circ}C$ jest trwały.

Aldehyd mrówkowy bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. Przez odparowanie zatężyć można nawet 1%-owe roztwory formaldehydu. 30-40%-owe wodne roztwory HCHO noszą nazwę formaliny.

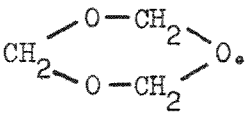
Przy destylacji formaliny pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, oddestylowuje głównie HCHO i destylat wzbogaca się w formaldehyd. Przy destylacji formaliny pod próżnią oddestylowuje przede wszystkim woda, a pozostałość wzbogaca się w poliglikole metylenowe.

Aldehyd mrówkowy odznacza się ostrym, nieprzyjemnym zapachem. Przejawia dużą skłonność do polimeryzacji. także w środowisku wodnym. Według Staudingera cząsteczka formaldehydu w rozczynie wodnym przyłączać może drobinę wody, tworząc hydrat glikol metylenowy $HOCH_2OH$, który następnie przyłączać może cząsteczki aldehydu dając łańcuch acetalowy $HOCH_2OCH_2OCH_2\cdots OCH_2OH$.

Powstają więc jakby szeregi homologiczne, różniące się zawartością grup CH_2O, dla których podany został ogólny wzór $HO(CH_2O)_nH$. Szeregi te zwane są polioksymetylenami i składają się od kilku do ok. 100 grup CH_2O.

Wspomniane szeregi polioksymetylenowe określane są mianem para-aldehydu mrówkowego. Para-formaldehyd powstaje przy magazynowaniu w niskich temperaturach stężonej formaliny. Przez odparowywanie zwykłej formaliny pod próżnią w temp. do ok. 65°C zatężyć ją można do 55-65%. Z roztworów takich po oziębieniu, w przeciągu kilkunastu godzina (zwłaszcza przy mieszaniu) wydziela się papka para-formaldehydu. Rozpuszczalność para-formaldehydu w wodzie jest najmniejsza przy pH 3-5, stąd w obecności małych ilości kwasu siarkowego wytrącanie para-aldehydu jest szybsze.

Para-formaldehyd w gorącej wodzie rozpuszcza się, ulegając częściowej depolimeryzacji. Istnieje kilka odmian para-formaldehydu, różniących się wielkością drobiny i rozpuszczalnością. Ciepło tworzenia się para-formaldehydu wynosi ok. 4 kcal/mol, jego temperatura topnienia pod ciśnieniem (zależnie od wielkości drobiny) waha się między 120-170°C. Para-formaldehyd już na powietrzu powoli się rozkłada, przy ogrzewaniu rozkład ten jest szybki. Prężność pary para-formaldehydu wynosi w temp. 25°C 1,45 mm Hg, w temp. 50°C 10,3 mm Hg, w temp. 100°C 372mm Hg, w temp. 120°C 587 mm Hg. Para-formaldehyd nie daje reakcji charakterystycznych dla aldehydów i nie reaguje z $NaHSO_3$. Obecność alkoholu metylowego opóźnia proces tworzenia się para-formaldehydu i dlatego handlowa formalina stabilizowana jest dodatkiem ok. 10% metanolu.

Przy destylacji stężonej (65%-owej) formaliny z dodatkiem 2% kwasu siarkowego otrzymać można cykliczny trimer formaldehydu, zwany trójoksymetylenem lub trioksanem  . Związek ten o temp. topn. 61°C jest rozpuszczalny w wodzie. Z destylatu można go wyestrachować za pomocą chlorku metylenu.

Inaczej HCHO polimeryzuje pod wpływem zasad. Przy ogrzewaniu z wodą wapienną powstaje metylenitan, ciało gorzkie, o nieznanej budowie. Jeśli zaś mleko wapienne działa na aldehyd mrówkowy dłuższy czas w zwykłej temperaturze, wtedy powstaje ciało słodkie, tzw. formoza, będąca mieszaniną cukrów $C_6H_{12}O_6$. Stwierdzenie faktu, że przez polimeryzację formaldehydu mogą powstawać cukry, pozwoliło na stworzenie hipotezy tłumaczącej proces asymilacji u roślin. Rośliny pobierają z atmosfery dwutlenek węgla i dzięki energii słonecznej przerabiają go w swych zielonych częściach na różne związki, wśród których cukry i skrobia odgrywają główną rolę.

Z innych działań jakim ulega aldehyd mrówkowy podnieść należy jego zachowanie się wobec amoniaku, z którym nie wytwarza aldehydoamoniaku, ale urotropinę. Formaldehyd z fenolami kondensuje się na związki typu żywic, podobnie reaguje z aminami aromatycznymi, melaminą, mocznikiem.

Poniżej zestawiono gęstości wodnych roztworów czystego aldehydu mrówkowego oraz gęstości roztworów aldehydu, zawierających metanol:

Tabela 8

Gęstości wodnych roztworów HCHO w temp. 18°C

D_{18}	g HCHO w 100 g roztworu	D_{18}	g HCHO w 100 g roztworu
1,001	0,5	1,065	21,4
1,005	2,1	1,070	23,0
1,015	5,4	1,075	24,6
1,020	7,0	1,080	26,2
1,025	8,6	1,085	27,8
1,030	10,2	1,090	29,3
1,035	11,8	1,095	30,9
1,040	13,4	1,100	32,5
1,045	15,0	1,105	34,0
1,050	16,7	1,110	35,6
1,055	18,2	1,115	37,2
1,060	19,8	1,120	38,7
		1,125	40,3

Aldehyd mrówkowy otrzymuje się głównie z metanolu, przez przepuszczanie jego par zmieszanych w odpowiednim stosunku z powietrzem nad ogrzanymi katalizatorami.

Pary metanolu w nieobecności powietrza ulegają odwodornieniu według równania: $CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$, przy czym reakcja ta jest endotermiczna, a katalizator ulega szybkiemu zużyciu. W obecności tlenu powietrza reakcja biegnie z utworzeniem wody: $CH_3OH + O \longrightarrow CH_2O + H_2O + 40,5$ kcal. Jest ona egzotermiczna i ciepło jej wystarczy do podtrzymania procesu.

Tabela 9

Gęstości roztworów HCHO w temp. 15°C, zawierających metanol

% CH_3OH	% HCHO															
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
0	1,0313	0376	0438	0501	0563	0626	0689	0751	0814	0877	0940	1003	1066	1128		
2	1,0273	0335	0397	0459	0521	0583	0644	0706	0768	0830	0892	0953	1015	1077		
4	1,0235	0297	0358	0419	0481	0542	0603	0664	0725	0786	0847	0908	0969	1030		
6	1,0198	0258	0318	0378	0438	0498	0558	0618	0678	0739	0799	0860	0921	0983	1045	
8	1,0162	0220	0281	0340	0399	0458	0517	0576	0636	0695	0775	0815	0875	0935	0996	1058
10	1,0128	0187	0245	0303	0361	0419	0477	0535	0593	0652	0711	0770	0829	0888	0947	1006
12	1,0095	0153	0210	0266	0323	0380	0436	0493	0550	0607	0664	0721	0779	0836	0894	0952
14				0229	0285	0340	0396	0451	0507	0562	0618	0674	0730	0787	0843	0899
16					0247	0301	0355	0409	0464	0518	0573	0628	0684	0740	0796	0852
18						0262	0315	0368	0421	0474	0527	0580	0635	0691	0747	
20						0223	0274	0325	0377	0429	0481	0534	0587	0641	0695	

Mechanizm reakcji tłumaczony jest w ten sposób, iż metal katalizatora utlenia się na tlenek, który redukowany jest natychmiast wodorem z dehydrogenacji metanolu. Formaldehyd aczkolwiek jest dość trwały, rozpadać się może na wodór i tlenek węgla: $CH_2O \longrightarrow CO + H_2$. Proces produkcyjny należy tak prowadzić, by tego rozkładu uniknąć. Najlepszymi katalizatorami używanymi w technice przy produkcji HCHO jest miedź i srebro. Katalizatory stosowane są w postaci kilkunasto centymetrowych warstw gęstych siatek, bądź warstwy (ok. 2 cm) ziarna metalicznego. Katalizator podgrzewany jest zasadniczo w początkowej fazie reakcji, dla jej zapoczątkowania. Katalizator umieszczony jest w pojedynczych rurach lub w aparacie kontaktowym w rurkach miedzianych lub srebrzonych, długości ok. 60 cm, średnicy ok. 5 cm. Reaktor budowany jest czasem w kształcie wieży. Temperatura w aparacie wynosi 400-450°C, na masie kontaktowej 500-600°C. Reakcja prowadzona jest więc w temperaturze ciemno czerwonego żaru.

Reaktory wieżowe napełniane są zwykle katalizatorem srebrowym w postaci ziarna metalicznego. Katalizator ułożony jest w cienkich warstwach na półkach, nad którymi umieszczone są spirale grzejne włączane przy uruchamianiu reaktora. Gazy płyną w kierunku od góry w dół.

Reaktory rurowe złożone są z krótkich, oddzielnych rur miedzianych, wypełnionych gęstymi siatkami miedzianymi, podgrzewanych często przy inicjowaniu procesu zewnętrznie, za pomocą palników benzynowych. W pierwszym etapie produkcji ogrzane powietrze wprowadza się do wieży, gdzie w przeciwprądzie spotyka się ono ze spływającym metanolem. Według innych rozwiązań, w specjalnych odparowalnikach ogrzewanych przeponowo parą pod-

grzewa się metanol, przez który barbotuje się powietrze. Temperatura wysycania jest rzeczą zasadniczą dla procesu.Przy systemie przetłaczania powietrza przez aparaturę wynosi ona 45-48°C, przy metodzie próżniowej, polegającej na przeciąganiu przez aparaturę powietrza za pomocą pompy próżniowej umieszczonej na końcu ciągu aparaturowego, wynosi 42-43°C.

Po wysyceniu parami metanolu powietrze wchodzi do aparatu kontaktowego, a stąd kierowane jest do chłodnic.
Niewykroplony w postaci formaliny formaldehyd absorbuje się w skruberach wodnych. Surowy produkt zatęża się i frakcjonuje. Nieprzereagowany metanol zawraca się do obiegu. Metanol do produkcji musi być odpowiednio czysty. Nie powinien zawierać acetonu, ani ketonów wyższych. Powietrze musi być wolne od pyłu, SO_2, Cl_2 itp. Mieszanki powietrzno-metanolowe są wybuchowe i wzajemny stosunek komponentów leżeć musi poza granicami eksplosywności. Najlepszy stosunek wagowy tlenu i metanolu wynosi 0,46 O_2 : 1 CH_3OH. Teoretycznie ze 100 kg metanolu otrzymać się powinno 93,75 kg HCHO. W praktyce osiąga się ok.82% teorii.

Istnieją patenty opisujące otrzymywanie formaldehydu z metanolu przez utlenienie powietrzem w temp. 120°C, wobec katalizatora rutenowego, albo utlenianie powietrzem w temp. 500°C wobec katalizatorów mieszanych ($CdO-Cr_2O_3-Mn_2O_3$).Aparatura do produkcji i destylacji formaliny budowana jest zwykle (z wyj. reaktorów) z czystego glinu (99,9% Al) lub stali kwasoodpornej.

Formaldehyd otrzymać można i innymi metodami, które jednak mają znaczenie pomniejsze lub zgoła teoretyczne:

1. Z metanu, przez utlenienie tlenkami azotu i powietrzem w temp. 450°C.

2. Z metanu i dwutlenku węgla, w obecności katalizatorów.

3. Z mieszaniny tlenku węgla i wodoru, na drodze bezpośredniej syntezy, pod ciśnieniem 100-200 at, w temp. 275-300°C, wobec miedzi osadzonej na silnie porowatych nośnikach, albo też w obecności katalizatorów mieszanych, złożonych z Zn-Cu-Sn-Al : $CO + H_2 \longrightarrow HCHO$.

4. Z etylenu, przez utlenianie powietrzem w temp. 375°C, wobec kontaktów zawierających B_2O_3 lub P_2O_5.

5. Z etylenu i dwutlenku węgla, w obecności katalizatorów molibdenowych lub wanadowych.

6. Z chlorku metylenu, przez hydrolizę za pomocą pary wodnej w temp. 300°C, w obecności węglanów alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

7. Z mrówczanu cynku przez suchą destylację:

$$\begin{matrix} HCOO \\ HCOO \end{matrix}\!\!>\!Zn \longrightarrow ZnCO_3 + HCHO$$

Formaldehyd z alkalicznym, alkoholowym roztworem floroglucyny daje czerwone zabarwienie. Ilościowo formaldehyd oznacza się przez utlenienie podjodynem do kwasu mrówkowego lub metodą Blanka, przez utlenienie za pomocą wody utlenionej i odmiarowanie nadmiaru NaOH:

a) $J_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaOJ + NaJ + H_2O$

$HCHO + NaOJ + NaOH \longrightarrow HCOONa + NaJ + H_2O$

b) $2\ HCHO + 2\ NaOH + 2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ HCOONa + 4\ H_2O$

Formaldehyd znajduje na dużą skalę zastosowanie do produkcji bakelitu, galalitu, tworzyw mocznikowych, melaminowych, utropiny, rongalitu, pentaerytrytu, garbników syntetycznych i in. Ze względu na to, że jest trujący, koaguluje białko i działa zabójczo na drobnoustroje, służy do celów dezynfekcyjnych, do konserwowania preparatów anatomicznych etc. Ostatnio aldehyd mrówkowy zyskał ogromnie na znaczeniu w związku z odkryciem możliwości jego polimeryzacji w niskich temperaturach do produktów o budowie makrocząsteczkowej. Do tych celów potrzebny jest jednak aldehyd bezwodny.

Dla otrzymania bezwodnego formaldehydu zaproponowano m.in. metodę opartą na semiformalach $ROCH_2OH$, które są trwałe i łatwo dają się odwodnić, a później mogą być rozłożone termicznie. Najlepsze rezultaty daje operowanie semiformalem cykloheksanolu. Tok postępowania jest następujący:
formalinę pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 20 mm Hg) zatęża się do ok. 60% (destylat zawiera tylko ok. 7% HCHO i może być ponownie zatężany). Formalina o takim stężeniu krzepnie w temperaturze pokojowej. Na gorąco przekazuje się ją do aparatu, w którym następuje mieszanie jej z cykloheksanolem. Powstający wodny roztwór semiformalu cykloheksanolowego pod ciśnieniem abs. 20 mm Hg ogrzewa się w celu odwodnienia. Odwadnianie prowadzi się do momentu, aż temperatura w kubie destylacyjnym wzrośnie do 85-90°C. Następnie podciśnienie w kubie niweluje się suchym azotem, po czym semiformal ogrzewa już pod ciśnieniem atmosferycznym do 140-150°C, co powoduje jego rozkład. Bezwodny aldehyd mrówkowy oddestylowuje. W chłodnicach następuje wykroplenie i oddzielenie porwanych par cykloheksanolu,

zaś czysty HCHO przechodzi do dalszej przeróbki w odnośnych działach fabryki.

Metoda semiformalowa jest prostsza aniżeli odwadnianie i termiczny rozkład klasyczną metodą stałych oligomerów formaldehydu (paraformu).

Aldehyd octowy

CH_3CHO - syn.: etanal - jest bezbarwną cieczą o temp. wrz. 20,8°C, temp. topn. -124,6°C, ciężarze właściwym 0,792 G/cm^3 (10°C). Temperatura wrzenia aldehydu w zależności od ciśnienia przedstawia się następująco: 2 ata temperatura wrz. 44,5°C, 3 ata temp. wrz. 58,3°C, 4 ata temperatura wrz. 68°C, 5 ata 75,7°C. Prężność pary aldehydu w temp. -30°C = 69 mm Hg, w temp. 0°C 312 mm Hg.

Aldehyd octowy rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku, ciepło rozpuszczalności w wodzie 101 kcal/kg. Ciepło parowania aldehydu octowego wynosi 137 kcal/kg, ciepło spalania 6334 kcal/kg, temperatura kryt. 188°C, ciśnienie kryt. 63,2 ata, lepkość dynamiczna 0,222 $cP/_{20°C}$.
Aldehyd tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Granice wybuchowości = 4-57% zwartości CH_3CHO w powietrzu. Temperatura zapłonu w powietrzu 380-400°C, w tlenie 140-143°C.

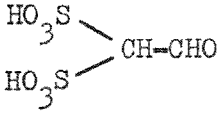
Aldehyd octowy odznacza się przykrym, ostrym zapachem. Jest trujący. Aldehyd octowy w temperaturze poniżej 20°C, wobec 5%-ego roztworu NaOH ulega kondensacji aldolowej:

$$2\ CH_3CHO \xrightarrow{OH'} CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

Jest to reakcja silnie egzotermiczna. Wydajność jej wynosi ok. 60%, gdyż tworzą się różne, nietrwałe połączenia addycyjne.

Wobec stężonego (lub stałego) wodorotlenku sodowego, zwłaszcza temperaturach podwyższonych, aldehyd octowy polimeryzuje na żywice typu sztucznego szelaku, rozpuszczalne np.w metanolu, etanolu itp. Wykańczanie reakcji prowadzi się w temperaturze ok. 200°C. Nieodpowiednia (za wysoka) temperatura polimeryzacji prowadzi do powstawania żywic o konsystencji olejów. Niedawno odkryto, że w bardzo niskich temperaturach, w obecności katalizatorów, aldehyd octowy może polimeryzować dając elastomery typu syntetycznego kauczuku, bądź krystaliczne elastoplasty o temp. topn. ok. 165°C.

Redukcja aldehydu octowego daje alkohol etylowy, utlenianie, zależnie od warunków, prowadzi do kwasu i bezwodnika octowego Aldehyd octowy w temp. 0°C daje z 50%-owym oleum dwusulfonopochodną



która gotowana z wodą daje HCOOH i dwusulfometan.

Aldehyd octowy odkryty został przez Doebereinera, który otrzymał go utleniając alkohol etylowy tlenem powietrza, w obecności platyny:

$$CH_3CH_2OH + O \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

Z innych historycznie ważnych, względnie laboratoryjnych sposobów otrzymywania aldehydu octowego wymienić należy następujące:

2) Utlenianie alkoholu etylowego za pomocą MnO_2, w obecności kwasu siarkowego (Liebig, 1855 r. Podał on również wzór tego związku).

4) Sucha destylacja octanu wapnia z mrówczanem wapnia (1856):

$$(CH_3COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2\ CaCO_3 + 2\ CH_3CHO$$

5) Ogrzewanie kwasu pirogronowego z kwasem siarkowym do 150°C (Beilstein i Wiegand, 1884):

$$CH_3\text{-}COCOOH \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$$

6) Przepuszczanie tlenku etylenu w temp. 200°C nad katalizatorem w postaci Al_2O_3, co wywołuje izomeracje tlenku etylenu na aldehyd (Ipatiew 1903):

Na skalę techniczną znalazły zastosowanie następujące metody produkcji aldehydu octowego:

1. Z materiałów cukrowych, na drodze zmodyfikowanego procesu fermentacyjnego. Proces opiera się na spostrzeżeniu, że gdy podczas normalnej fermentacji alkoholowej do zacieru wprowadzi się siarczyn i kwaśny siarczyn sodu, wówczas z powodu stałego wiązania przez siarczyn powstającego przejściowo aldehydu, nie wytwarza się alkohol etylowy, ale aldehyd octowy i gliceryna.

Proces stracił już dziś znaczenie praktyczne.

2. Z alkoholu etylowego, na drodze dehydrogenacji:

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

Pary alkoholu etylowego przeprowadza się nad katalizatorem miedziowo-cynkowym lub miedziowo-chromowym w temp. 250-400°C. Gazy poreakcyjne prowadzi się do skruberów wodnych, gdzie zatrzymuje się wytworzony aldehyd oraz nieprzereagowany alkohol.

Uzyskaną w skruberach surową wodę aldehydową poddaje się destylacji frakcjonowanej. Wydajność ok. 90% teorii. Ubocznie w procesie powstaje pewna ilość etylenu. Metoda ma szczególnie znaczenie we Francji i USA. Prekursorzy metody Sabatier i Senderens proponowali do dehydrogenacji alkoholu katalizator miedziowo-srebrowy, Patterson w r. 1934 katalizator srebrowy z dodatkiem tlenku samaru Sm_2O_3 jako aktywatorem.

3. Z acetylenu, poprzez eter winylowo-metylowy. Reakcję prowadzi się we wieży wypełnionej pierścieniami Rashiga i alkoholem metylowym, zawierającym rozpuszczony wodorotlenek potasu. Do wieży od dołu doprowadza się stale pod ciśnieniem 14-16 at acetylen oraz alkohol metylowy, dla wyrównania usuwanych ilości. W temperaturze ok. 160°C wytwarza się eter winylometylowy (temp. wrz. 6°C):

$$CH \equiv CH + CH_3OH \longrightarrow CH_3O-CH = CH_2$$

Związek ten oddestylowuje poprzez deflegmator do chłodnicy. Acytylen resztkowy w drugiej kolumnie ulega rozprężeniu. Eter winylowy wraz z 10-30%-ami wykroplonego w chłodnicy metanolu wprowadzany jest z dodatkiem wody zawierającej ok. 0,5% H_2SO_4 do urządzenia, gdzie w temp. ok. 80°C następuje jego rozkład (hydroliza) na metanol i aldehyd, przy czym oddestylowują one z parą wodną:

$$CH_3O-CH = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + CH_3OH$$

Surowy kondensat poddaje się frakcjonowaniu. Zregenerowany metanol zawraca się do obiegu. Zamiast metanolu stosować można alkohol etylowy lub alkohole wyższe, metanol jest jednak lepszy, gdyż nie tworzy z wodą azeotropów. Metoda stosowana była

krótki czas w Niemczech, w czasie II wojny światowej. Metoda nie zyskała większej popularności w związku z niebezpieczeństwem wybuchu, jakie nasuwa operowanie sprężonym acetylenem.

4. Z acetylenu przez hydratację, na drodze tzw. reakcji Kuczerowa, która podawana jest w różnych patentach i przedstawiana w wielu modyfikacjach:

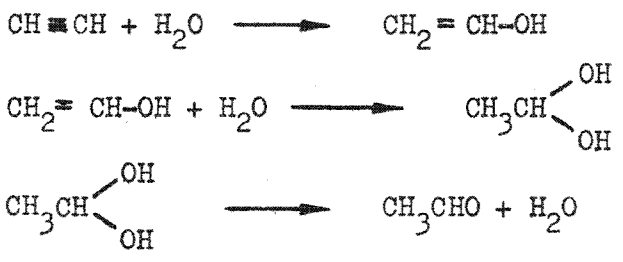
$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + 36 \text{ kcal}$$

Katalityczna hydratacja acetylenu przebiega w środowisku wodnego roztworu kwasu siarkowego, wobec katalitycznie czynnych soli rtęci. Proces jest silnie egzotermiczny i ilość ciepła wydzielona z reakcji wynosi ok. 820 kcal/kg aldehydu. Część ciepła służy do podtrzymywania temperatury reakcji w granicach 80-90°C, nadmiar jego musi być odprowadzany. Usuwanie wytworzonego aldehydu z kwaśnego środowiska reakcji następować powinno możliwie najszybciej, ze względu na skłonność aldehydu do polimeryzacji i różnego rodzaju kondensacji, w następstwie czego tworzą się wielkocząsteczkowe ciała o charakterze żywic, powodując pienienie cieczy w reaktorze. Szybkie usuwanie produktu z reaktora umożliwia jego niski punkt wrzenia.

Optymalne obciążenie płynu katalitycznego wynosi około 250 obj. C_2H_2 na 1 obj. płynu na godzinę.

Wiązanie acetylenu w płynie katalitycznym polega najpierw na tworzeniu się nietrwałych połączeń acetylenu z solami rtęci, które rozpadając się poprzez związki pośrednie dają aldehyd. Przypuszczalnie acetylen daje początkowo z wodą nietrwały i nieznany w wolnym stanie alkohol winylowy, który przechodzi dalej w nieznany w wolnym stanie glikol etylidenowy,

a ten znów z oddaniem cząsteczki wody przekształca w aldehyd:



Aparatura do produkcji aldehydu octowego składa się z czterech części: a) zespołu do wywiązywania i oczyszczania acetylenu, b) instalacji do produkcji surowego aldehydu, c) zespołu do regeneracji płynu katalitycznego, d) urządzenia rektyfikacyjnego.

Przebieg produkcji aldehydu przedstawia się następująco:

Oczyszczony acetylen przesyłany jest za pomocą pompy pierścieniowej przez podgrzewacz (rurkowy wymiennik ciepła) do absorbera. W podgrzewaczu gaz ogrzewa się do 85°C. Na przewodzie pomiędzy podgrzewaczem i absorberem doprowadza się parę wodną, której celem jest podgrzanie płynu katalitycznego przy uruchamianiu reaktora oraz uzupełnianie tam ubytku wody. Reaktor przedstawia się w postaci stalowej kolumny, wyłożonej od wewnątrz ołowiem i płytkami ceramicznymi, spojonymi kitem kwasoodpornym. Dno reaktora jest wykształcone stożkowato, przez co tworzy się studzienka, w której zbiera się rtęć. Reaktor jest wewnątrz pusty, gdyż wydzielające się w czasie procesu ciała żywiczne mogłyby zatykać jego ewentualne wypełnienie. W reaktorze znajduje się płyn katalityczny zawierający ok. 20%-owy roztwór kwasu siarkowego, 4% żelaza w postaci mieszaniny siarczanu żelazowego i żelazawego i kilka do kilkudziesięciu kilogramów rtęci metalicznej.

Stosunek żelaza dwu i trójwartościowego w płynie katalitycznym jest bardzo ważny. Acetylen doprowadzany u spodu aparatu barbotuje przez płyn katalityczny. Reaktor w górnej części jest rozszerzony, co zapobiega wykipieniu cieczy na skutek pienienia. Czasem na głowicy reaktora zainstalowana jest chłodnica zwrotna, której zadanie polega na skraplaniu parującej rtęci i wody. Szybkość z jaką doprowadza się acetylen zależy od szybkości wiązania go przez płyn katalityczny. Płyn świeży, zawierający w dużym stężeniu jony rtęci wiąże acetylen bardzo energicznie, skoro tylko osiągnięta zostanie odpowiednia temperatura. Jony rtęci wysyłane są do roztworu przez trójwartościowe jony żelaza, które jednocześnie same redukują się do jonów żelazawych. W miarę jak stężenie jonów żelazowych spada, warunki tworzenia się nowych jonów rtęci są coraz gorsze. Jony rtęci są też częściowo ze środowiska reakcji usuwane w wyniku pewnych reakcji ubocznych, zwłaszcza redukcyjnego działania zawartego w acetylenie w śladowych ilościach fosforiaku i wytrącającego działania resztkowego siarkowodoru. Duży nadmiar recyrkulowanego przez reaktor acetylenu ma na celu zarówno odprowadzanie ciepła reakcji, jak i porywanie i szybkie odprowadzanie z reaktora wytworzonego aldehydu octowego. Mieszanina acetylenu i aldehydu octowego opuszczająca reaktor kierowana jest do skruberów wodnych, w których wymywa się z obiegowego acetylenu wytworzony aldehyd. Woda w skruberze krąży, dopóki aldehyd nie osiągnie w niej stężenia 10%. Woda aldehydowa kierowana jest do destylacji i rektyfikacji w układzie dwukolumnowym. W pozostałości destylacyjnej otrzymuje się ubocznie pewne ilości aldehydu krotonowego. Wydajność reakcji hydratacji acetylenu sięga 93-95%.

Główne straty aldehydu mają swe źródło w polimeryzacji, małe ilości pozostają w czasie destylacji w pogonie. Czasami przed skruberami wodnymi ustawia się chłodnice solankowe, co pozwala od razu otrzymać aldehyd o wyższym stężeniu.

Acetylen po wydzieleniu zeń aldehydu wraca do obiegu. Wzbogaca się jednak coraz bardziej w składniki obce (CO_2, N_2). Gdy zawartość acetylenu w gazie obiegowym spadnie do 90%, całą ilość gazu obiegowego wypuszcza się w powietrze. Obiegowy acetylen regenerować można przez wymywanie zawartego w nim CO_2 w skruberach za pomocą roztworów NaOH, a następnie sprężanie i wymywanie wodą pod ciśnieniem. Acetylen rozpuszcza się w wodzie, zaś nierozpuszczający się w wodzie azot wypuszcza się z wieży absorpcyjnej w powietrze. Acetylen rozpuszczony w wodzie poddaje się desorpcji przez ogrzewanie i dekompresję. Resztkowy acetylen służyć też może do wysycania wody, jaka ma być użyta do rozkładu karbidu, co również stanowi sposób zmniejszenia strat gazu.

Regenerację płynu katalitycznego przeprowadza się, gdy stężenie jonów żelazowych spadnie do ok. 25% ilości wprowadzonej na początku. Regenerację przeprowadza się mniej więcej co 24 godziny. Czas jej trwania wynosi ok. 12 godzin. Polega ona na powtórnym utlenieniu zredukowanych soli żelaza. Regenerację płynu katalitycznego przeprowadza się np. za pomocą kwasu azotowego. Wycofany z reaktora płyn kieruje się do degazatora, gdzie przedmuchuje się go strumieniem powietrza w celu usunięcia rozpuszczonego acetylenu. Następnie odgazowany płyn miesza się z potrzebną ilością kwasu azotowego, po czym wprowadza do drugiego degazatora, w celu usunięcia wydzielających się tlenków azotu. Zregenerowany płyn katalityczny przetłacza

się poprzez filtr żwirowy do zbiornika, zaś wydmuchane powietrzem tlenki azotu kierowane są do kolumny absorpcyjnej, zraszanej wodą, w której regeneruje się częściowo kwas azotowy. Regenerację płynu katalitycznego przeprowadzić można również przez przedmuchiwanie go tlenem.

Na filtrach żwirowych, przez które sączy się zregenerowany płyn katalityczny osadza się szlam, zawierający znaczne ilości rtęci i będący główną przyczyną jej strat. Straty rtęci, zależnie od warunków, wynoszą kilka do kilkunastu kg/t aldehydu. Rtęć ze szlamu można regenerować przez suchą destylację szlamu z wapnem (tzw. rekuperację).

Opisana metoda jest jedną z modyfikacji wielu metod rtęciowych, które należą do najważniejszych w przemyśle metod produkcji acetaldehydu.

5. Z acetylenu i pary wodnej, przez przepuszczanie ich mieszaniny nad katalizatorem w postaci fosforanu cynku i kwasu fosforowego, osadzonych na porowatych nośnikach (np. węglu aktywnym) w temp. ok. 200°C.

Wydajność reakcji przy jednorazowym przejściu substratów przez aparaturę jest niewielka, metoda jednak pozwala na uniknięcie konieczności operowania deficytową i toksyczną rtęcią.

6. Z octanu etylidenu, przez katalityczny rozkład.

7. Metodą Wackera, z etylenu, przez katalityczne utlenianie. Proces może być prowadzony systemem jednostopniowym, przy zastosowaniu tlenu jako czynnika utleniającego lub systemem dwustopniowym, przy zastosowaniu powietrza.

W obydwóch wariantach etylen utlenia się w środowisku wodnego roztworu chlorku miedzi i chlorku palladu. Utlenianie wykonuje się w temp. 100°C, w kolumnowym reaktorze wypełnionym pły-

nem katalitycznym. Wytworzony aldehyd oddestylowuje z układu wraz z parą wodną. Pary wykrapla się w chłodnicy i nieprzereagowany etylen zawraca do obiegu. Przy systemie dwustopniowym (z użyciem powietrza) stosuje się wyższe ciśnienia i temperatury. Redukującą się miedź w płynie katalitycznym regeneruje się przez powtórne utlenienie jej do chlorku miedziowego za pomocą powietrza.

Wydajność aldehydu octowego w obu wariantach wynosi ok. 95% teorii. Aldehyd powstaje prawie bez produktów ubocznych. Wydatek energii jest stosunkowo niewielki.

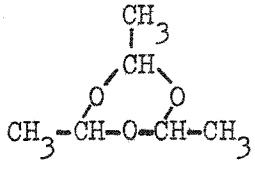
Metoda wprowadzona do przemysłu w r. 1960 zaczyna konkurować z klasycznym procesem Kuczerowa.

Analityczne oznaczanie aldehydu octowego polega na traktowaniu jego roztworów (wolnych od CH_3COOH) roztworem chlorowodorku hydroksyloaminy i odmiarowaniu wydzielonego chlorowodoru:

$$NH_2OH \cdot HCl + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH=NOH + HCl$$

Aldehyd octowy jest bardzo ważnym półproduktem organicznym. Znajduje zastosowanie do produkcji alkoholu etylowego, kwasu i bezwodnika octowego, aldehydu krotonowego, butadienu, acetali poliwinylowych, chloralu, chloroformu i wielu innych.

Para - aldehyd octowy $C_6H_{12}O_3$ - stanowi trójcząsteczkową odmianę aldehydu. Nie daje reakcji aldehydowych. Jest najwygodniejszą formą magazynażu i transportu aldehydu octowego. Para-aldehyd octowy przedstawia ciecz o dość przyjemnym zapachu i temp. wrz. 124°C, temp. krzep. 11°C, ciężarze właściwym 0,994 G/cm^3.



Para-aldehyd trudno rozpuszcza się w wodzie.

Para-aldehyd powstaje nawet wybuchowo przy działaniu stężonego kwasu siarkowego na aldehyd monomeryczny. Pod wpływem kwasu rozcieńczonego tworzy się powoli. Na skalę techniczną otrzymuje się go wprowadzając aldehyd octowy do ochłodzonego para-aldehydu, zawierającego pewne ilości kwasu siarkowego. Po ukończeniu polimeryzacji kwas zobojętnia się sodą, utworzony siarczan sodowy odwirowuje, zaś para-aldehyd poddaje się destylacji.

W r. 1955 wprowadzono do przemysłu metodę otrzymywania para-aldehydu polegającą na przeprowadzaniu aldehydu octowego przez wieżę wypełnioną kwasowym wofatytem (wofatyt P). Wofatyt działa katalitycznie, powodując polimeryzację aldehydu. Reakcja jest egzotermiczna:

$$3\ CH_3CHO \longrightarrow (CH_3CHO)_3 + 25\ kcal$$

Pod wpływem wydzielanego ciepła część produktu i surowca oddestylowuje. Pary skrapla się w chłodnicy i poddaje frakcjonowaniu. Nieprzereagowany aldehyd zawraca się do reaktora. Sumaryczna wydajność para-aldehydu 99% teorii.

Para-aldehyd ogrzewany z kwasem siarkowym całkowicie depolimeryzuje, przechodząc na powrót w odmianę jednocząsteczkową Para aldehyd tworzyć się może także pod wpływem takich substancji, jak kwas solny, chlorek cynku i in.

Para aldehyd używany bywa niekiedy w lecznictwie jako środek nasenny.

Meta-aldehyd octowy - jest ciałem stałym, nierozpuszczalnym w wodzie, sublimującym bez topnienia w temp. ok. 115°C. Używany bywa jako wygodne do transportu,

$(CH_3CHO)_4$

bezdymne, stałe paliwo, mogące w pewnych wypadkach zastąpić spirytus (ciepło spalania 6130 kcal/kg). Meta-aldehyd powstaje, gdy rozcieńczony kwas siarkowy lub solny działa na silnie ochłodzony aldehyd octowy. Otrzymać go można ubocznie przy produkcji para-aldehydu, w ilości ok. 8%, gdy do reakcji stosuje się oprócz kwasu małe ilości chlorków metali alkalicznych, ziem rzadkich i tytanu, w niskiej temperaturze. Katalizatorami są tu też sole organicznych amin. Utworzony meta-aldehyd odfiltrowuje się, zaś paraaldehyd przez destylację z kwasem siarkowym przeprowadzić można znów w aldehyd monomeryczny.

W celu uwolnienia meta-aldehydu od okludowanego kwasu traktuje się go amoniakiem lub miesza z węglanem amonu.
Meta-aldehyd nie daje reakcji aldehydowych. Ogrzewany z kwasem siarkowym odtwarza aldehyd jednocząsteczkowy.
Meta-aldehyd spotykany jest w handlu w postaci prasowanych kostek.

Chloral

CCl_3CHO - syn.: aldehyd trójchlorooctowy, 2,2,2-trójchloroetanal - otrzymany został po raz pierwszy przez Liebiga w r. 1832, przez wprowadzanie chloru do bezwodnego alkoholu. Związek zidentyfikowany został i bliżej zbadany dopiero w r. 1848.

Czysty chloral stanowi bezbarwny olej o temp. wrz. 98°C, temp. topn. -57,5°C, d_{18} 1,502, ma ostry zapach i gryząco-gorzki smak. Działa żrąco na skórę. Chemicznie reaguje obojętnie. Nie wytrąca srebra z roztworów $AgNO_3$, redukuje natomiast amoniakalne rozczyny $AgNO_3$ dając lustro. Z obliczoną ilością wody, z wydzieleniem znacznej ilości ciepła, daje wodzian chlo-

ralu $CCl_3CH(OH)_2$. Rozpuszcza się w alkoholu z wytworzeniem $CCl_3CH(OH)OC_2H_5$. Bez zmiany rozpuszcza się w eterze. Sam łatwo rozpuszcza szereg ciał, jak fosfor, siarka, jod. Przechowywany w niezbyt czystym stanie przechodzi w ciało stałe, stanowiące produkt polimeryzacji chloralu (tzw. metachloral). Chloral pod wpływem wodnego roztworu alkaliów rozkłada się z wydzieleniem chloroformu i kwasu mrówkowego:

$$CCl_3CHO + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

Wodzian chloralu z nadmiarem chlorowodorku hydroksyloaminy tworzy oksym chloralu $CCl_3-CH=NOH$, z wolną hydroksyloaminą w środowisku wodnym reaguje dając monochloroglioksym

$$Cl-C(=NOH)-CH=NOH$$

Chloral otrzymuje się według starej metody Liebiga, działaniem suchego chloru na absolutny (!) alkohol etylowy. W skali technicznej chlorowanie alkoholu prowadzi się w aparatach żelaznych z wykładką ołowianą. Chloratory zaopatrzone być muszą w wężownice chłodzące i chłodnice zwrotne. Wydzielający się w czasie chlorowania HCl kieruje się do urządzeń absorpcyjnych i wykorzystuje do produkcji kwasu solnego. Chlorowanie alkoholu prowadzi się początkowo w niskiej temperaturze, gdyż najpierw tworzy się aldehyd octowy (temp. wrz. 21°C), który w dalszym etapie dopiero ulega schlorowaniu do chloralu:

$$CH_3CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHO + 2\ HCl$$

$$CH_3CHO + 3\ Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHO + 3\ HCl$$

Po kilku, wzgl. kilkunastu godzinach temperaturę podnosi się do 50°C, a po upływie znów kilkunastu godzin do 95°C. Gdy

ciężar właściwy chlorowanej cieczy osiągnie wartość około 1,5 reakcję uważa się za ukończoną. Dla rozkładu utworzonego alkoholanu chloralu mieszaninę zadaje się równą ilością stężonego H_2SO_4, a następnie powoli ogrzewa i destyluje. Chloral odbiera się między 90-98°C. Surowy chloral zawiera zwykle rozpuszczony HCl. Dla oczyszczenia poddaje się do redestylacji znad $CaCO_3$. Pary chloralu przeprowadza się jeszcze zazwyczaj przez mały deflegmator wypełniony $CaCO_3$. W procesie chlorowania alkoholu powstaje ubocznie chlorek etylu, chlorek etylidenu, 1,2-trójchloetan i in.

Chlorowaniu poddawać można również mieszaninę alkoholu i aldehydu octowego.

Chloral służy przede wszystkim do uzyskiwania wodzianu chloralu. Dalej znajduje zastosowanie do różnych syntez, np. do syntezy izatyny, DDT, różnych środków nasennych, jak chloralamid (produkt kondensacji z formamidem), dormiol (produkt kondensacji z alkoholem amylowym), chloralochloreton (produkt kondensacji z acetonochloroformem), hypnal (produkt kondensacji z antypiryną) i in.

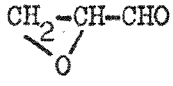
Akroleina

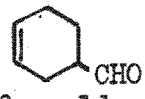
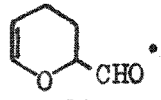
$CH_2 = CH-CHO$ - stanowi bezbarwną, ruchliwą ciecz, o charakterystycznym, drażniącym, bardzo przykrym zapachu. Temp. topn. -87°C, temp. wrz. 52,5°C, d_{20} 0,84, n_D^{20} 1,4013. Związek rozpuszcza się w wodzie w ilości 21% (w temp. 20°C), z którą daje też azeotrop wrzący w temp. 52°C, zawierający 2,6% H_2O.

Akroleina powstaje w małych ilościach przy spalaniu świec łojowych, powstaje często przy czynnościach kuchennych, w wy-

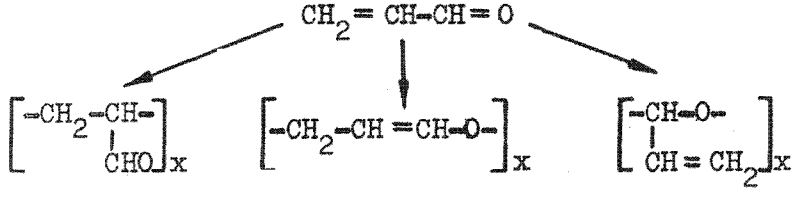
padku przypalenia się tłuszczu (od niej pochodzi specyficzny zapach przypalonego tłuszczu).

Akroleina poddana redukcji wodorem wobec katalizatora miedziowo-kadmowego daje alkohol allilowy, uwodorniana łagodnie wobec niklu daje aldehyd propionowy, uwodorniania wyczerpująco wobec katalizatora niklowego przechodzi w alkohol propylowy. Utlenianie akroleiny za pomocą wody utlenionej wobec SeO_2 daje kwas akrylowy, utlenianie wodą utlenioną w środowisku alkalicznym prowadzi do powstawania aldehydu glicydowego



Akroleina daje z butadienem reakcję Dielsa-Aldera z wytworzeniem związku:  . Akroleina łatwo ulega dimeryzacji z utworzeniem 2-formaldwuwodoropiranu  .

Akroleina jest wybitnie skłonna do polimerazacji. Sama jako taka ma budowę przypominającą butadien i teoretycznie powinna polimeryzować dając trzy możliwe struktury:



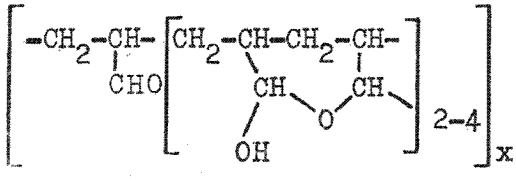
1,2 1,4 3,4

Praktycznie nie udało się otrzymać polimerów akroleiny typu 1,4. Stosunkowo łatwe są do otrzymania polimery 1,2 i 3,4.

Poliakroleinę typu 1,2 otrzymuje się przez polimeryzację rodnikową, np. wobec nadtlenków, poliakroleinę typu 3,4 według mechanizmu jonowego.

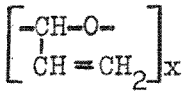
Poliakroleina otrzymana metodą rodnikową jest nietopliwa i nierozpuszczalna w żadnym z rozpuszczalników. Największe ciężary cząsteczkowe poliakroleiny otrzymuje się przeprowadzając polimeryzację akroleiny w wodzie, wobec układu redoksowego, złożonego np. z ekwimolarnej ilości $K_2S_2O_8$ i $AgNO_3$. Polimeryzacja w wodzie należy do systemów strąceniowych. Stosuje się stężony roztwór akroleiny w wodzie, do którego dodaje się 0,02 mola nadsiarczanu i 0,02 mola azotanu srebra (licząc na akroleinę). Temperaturę układu utrzymuje się na poziomie 20-22°C. W podanych warunkach otrzymuje się poliakroleinę o ciężarze cząsteczkowym 47 000. Przy użyciu 0,04 mola katalizatora na mol akroleiny ciężar cząsteczkowy polimeru zmniejsza się do 31 000, a w przypadku użycia 0,06 mola katalizatora ciężar cząsteczkowy polimeru wynosi już tylko 19 000. Zawartość grup aldehydowych w polimerze wynosi teoretycznie 51,73%, praktycznie ok. 34,5%.

Poliakroleina otrzymana metodą polimeryzacji redoksowej ma następującą strukturę:



Podany wzór tłumaczy mniejszą zawartość wolnych grup aldehydowych w polimerze.

Akroleina polimeryzowana metodą jonową wobec metalicznego sodu w czterowodorofuranie daje polimer nie zawierający wolnych grup aldehydowych, zawierający natomiast wiele grup winylowych



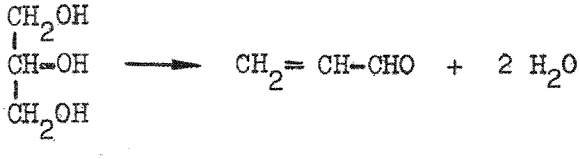
Polimer taki można w dalszym ciągu kopolimeryzować z monomerami winylowymi.

Akroleina polimeryzowana wobec amidku sodu, piperydyny, naftalenosodu itp. daje polimery mieszane typu

Polimery otrzymywane według mechanizmu jonowego są rozpuszczalne i termoplastyczne, choć przechowywane dłuższy czas bez rozpuszczalnika zatracają cechę rozpuszczalności, bez utraty jednak własności termoplastycznych.

Akroleina otrzymywana jest kilkoma metodami:

1. Z gliceryny, metodą Redtenbachera (r. 1843), przez częściową dehydratację:



Metoda ta, mająca już dziś tylko znaczenie laboratoryjno-preparatywne, realizowana być może według następujących wariantów:

a) Mieszaninę 1 cz. wag. gliceryny i 0,66 cz. krystalicznego kwasu borowego poddaje się silnemu ogrzewaniu. Uchodzące pary skrapla się w chłodnicy. Po ukończeniu reakcji produkt frakcjonuje się. Wydajność ok. 50% teorii.

b) Mieszaninę 5 cz. wag. $KHSO_4$ i 1 cz. K_2SO_4 oraz 1,5 cz. gliceryny ogrzewa się do 200°C. W miarę oddestylowywania akroleiny i wody, do układu wprowadza się coraz nowe porcje gliceryny, dzięki czemu proces łatwo prowadzić można jako ciągły (DRP 360416, EP 141057).

2. Na drodze katalitycznej syntezy, metodą f-my Degussa, z mieszaniny formaldehydu i aldehydu octowego:

$$CH_3CHO + HCHO \longrightarrow CH_3CH(OH)CHO \longrightarrow CH_2=CH-CHO + H_2O$$

Mieszaninę par formaldehydu i acetaldehydu przeprowadza się w temp. ok. 310°C nad katalizatorem w postaci Na_3PO_4 osadzonym na silika żelu lub innych porowatych nośnikach. Wydajność reakcji ok. 90%. Zalecane jest również prowadzenie procesu na alkalizowanym silika żelu (silika żel + 10% Na_2SiO_3). Katalizator co 150 godzin poddawany jest regeneracji, przez wypalanie tlenem powietrza (w temp. ok. 550°C) osadzonych na jego powierzchni żywic.

3. Z propylenu, przez katalityczne utlenianie wzbogaconym w tlen powietrzem, w temp. 450-550°C, wobec V_2O_5 aktywowanego tlenkiem kobaltu lub innych katalizatorów (w formie sfluidyzowanej). Wydajność do 90%. Według innych modyfikacji reakcję prowadzi się z dodatkiem pary wodnej, wobec 0,4% Cu_2O osadzonego na karborundzie.

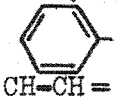
Według metody Shell utlenianie propylenu wykonuje się za pomocą tlenu, w temp. 370-400°C, w obecności katalizatora miedziowego promotorowanego jodem. Konwersja propylenu przy jednorazowym przejściu wynosi ok. 14%. Z mieszaniny poreakcyjnej akroleinę wydziela się przez absorpcję w wodzie, a pozostały propylen zawraca do obiegu. Surowy produkt zawiera zanieczyszczenia w postaci 3-10% aldehydu octowego, 0'5-3% aldehydu propionowego, 2-5% acetonu i 1-2% frakcji wyżej wrzących. Oczyszczenie akroleiny odbywa się przez destylację ekstrakcyjną.

Akroleina znajduje zastosowanie jako surowiec do rozlicznych reakcji addycji, cyklizacji, polimeryzacji. Stanowi ważne

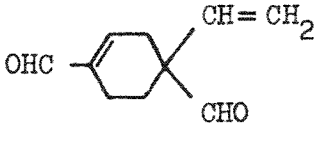
przejście do kwasu akrylowego i akrylanów. Poliakroleina z fenolami wytwarza żywice rozpuszczalne typu lakierniczego.

Aldehyd krotonowy

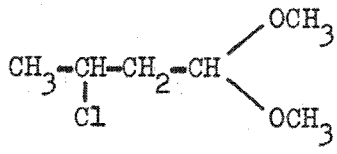
$CH_3CH=CH-CHO$ - przedstawia bezbarwną ciecz o drażniącym, przykrym zapachu. Związek względnie łatwo rozpuszcza się w wodzie (ok. 20%), łatwo w alkoholu i eterze. Sam rozpuszcza ok. 15% wody. Temp. wrz. 102°C, d_{20} 0,848.
Aldehyd krotonowy jest substancją wielce reaktywną. Łatwo utlenia się do kwasu krotonowego.
Aldehyd krotonowy w roztworze alkoholowym pod wpływem małych ilości octanu piperydyny tworzy polienale typu $CH_3(CH=CH)_{3-5}CHO$. Przy ogrzewaniu powstają związki małocząsteczkowe. Prowadzenie reakcji przez okres kilku dni w temp. 15-18°C lub niższej, umożliwia otrzymanie znaczniejszej ilości polienali o większej drobinie.

Aldehyd krotonowy w roztworze alkoholowym, zmieszany z aldehydem cynamonowym tworzy pod wpływem octanu piperydyny fenylopolienale typu  $-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO$ oraz $-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO$.

Aldehyd krotonowy ogrzewany z formaliną w roztworze pirydyny tworzy w obecności małej ilości bezwodnego octanu sodu winylocykloheksenodial



Aldehyd krotonowy w roztworze metanolowym wysycany w temp. 0-5°C gazowym chlorowodorem daje acetal 3-chlorobutylowodwumetylowy



Aldehyd krotonowy ogrzewany do wrzenia z bezwodnikiem octowym, tworzy w obecności bezwodnego octanu sodu łatwo polimeryzujący 1-acetoksybutadien $CH_2=CH-CH=CH-OCOCH_3$.

Aldehyd krotonowy (a także estry kwasu krotonowego) reagują z $NaHSO_3$ dając produkty przyłączenia typu $CH_3\underset{SO_3Na}{CH}-CH_2CHO$

Aldehyd krotonowy otrzymuje się jak niżej:

1. Z aldehydu octowego poprzez aldol.

W dobrze chłodzonej lodem kolbie, zaopatrzonej we wkraplacz, chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne z zamknięciem rtęciowym, umieszcza się 132 g aldehydu octowego, po czym w przeciągu 4-5 godzin wkrapla się stale mieszając 80 cm^3 2%-ego roztworu NaOH, dbając by przez cały czas temperatura w kolbie nie przekraczała 10-15°C. W tym czasie następuje aldolizacja:

$$2\ CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

Reakcja ustaje, gdy ok. 2/3 aldehydu octowego ulegnie przemianie w aldol. Jak się przypuszcza, nie chodzi tu o stan równowagi, ale przyjmuje się powstawanie jakiegoś nietrwałego połączenia wytworzonego aldolu z aldehydem octowym. Dalsze kontynuowanie reakcji prowadzić może do powstawania wyższych produktów kondensacji. Roztwór zakwasza się powoli ok. 25%-owym kwasem solnym, a następnie całość przenosi do kolby destyla-

cyjnej zaopatrzonej w deflegmator i poddaje destylacji, w czasie której utworzony aldol ulega dehydratacji, przechodząc w aldehyd krotonowy:

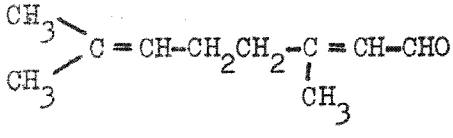
$$CH_3CH(OH)CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH=CH-CHO + H_2O$$

Jako przedgon odbiera się nieprzereagowany aldehyd octowy. W temp. 80-97°C destyluje heteroazeotrop aldehydu krotonowego i wody. Destylat w odbieralniku rozdziela się na warstwę aldehydu zawierającego ok. 15% wody i warstwę wodną, zawierającą ok. 20% aldehydu. Po rozdzieleniu traktuje się je oddzielnie. Powtórna destylacja pozwala na wydzielenie z warstwy wodnej nowej porcji heteroazeotropu, zaś po odpędzeniu azeotropu z warstwy aldehydowej, uzyskanie aldehydu bezwodnego. Ewentualnie aldehyd krotonowy wyekstrahować można eterem.

2. Z aldehydu octowego, przez kondensację na drodze katalitycznej. Pary aldehydu octowego przepuszcza się w temp. 220-240°C nad katalizatorem Al_2O_3, TiO_2 lub in. Wydajność aldehydu krotonowego ok. 90% teorii.

Aldehyd krotonowy jest ważnym półproduktem organicznym. Służy do otrzymywania alkoholu butylowego, kwasu krotonowego, bezwodnika maleinowego, żywic syntetycznych typu szelaku i in.

Cytral



- syn.: geranial - jest głównym składnikiem olejku cytrynowego i eukaliptusowego. Stanowi bezbarwny lub słabo żółty olej o silnym zapachu cytryn. Temp. wrz. 228°C, temp. wrz./$_{20}$ 118°C, d_{15} 0,894, n_D^{20} 1,488.

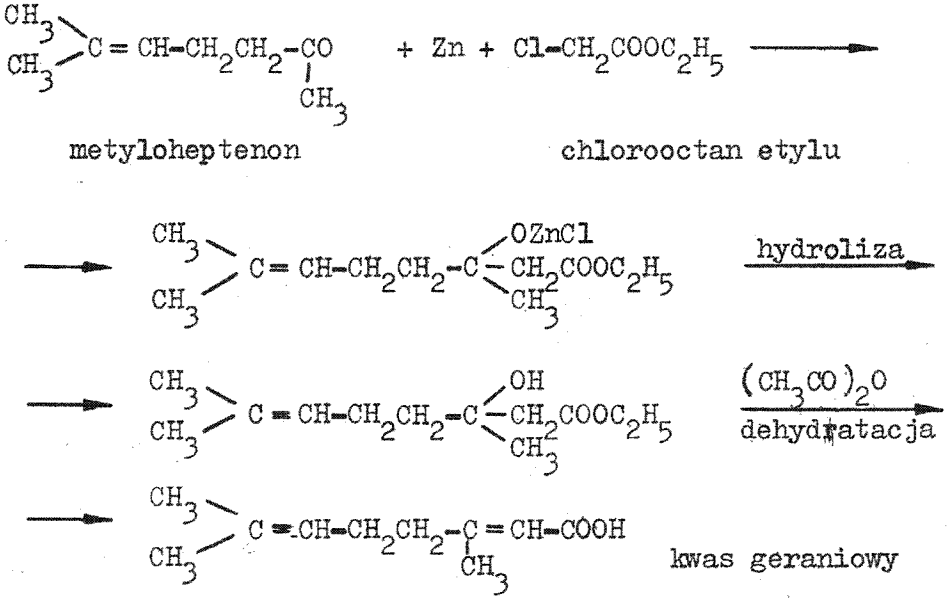
Związek trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Cytral otrzymać można jak następuje:

1. Z olejków naturalnych (głównie olejku cytrynowego), działaniem $NaHSO_3$, z którym jako aldehyd daje podwójne, trudno rozpuszczalne połączenie. Związek z dwusiarczynem po przemyciu alkoholem i eterem rozkłada się przez ogrzewanie z roztworem sody i wydzielony cytral oczyszcza przez destylację.
Cytral wydzielić można również z olejków działaniem soli barowej kwasu sulfanilowego. Rozkład podwójnego połączenia następuje przez destylację z parą wodną.

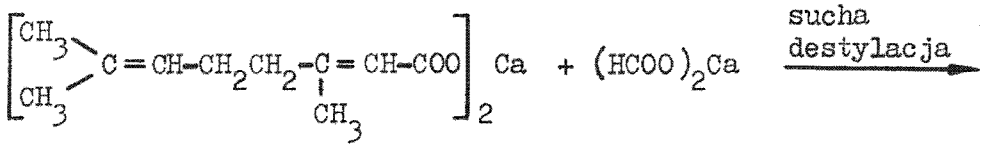
2. Z geraniolu, przez utlenienie: 15 cz. geraniolu zadaje się roztworem 10 cz. $K_2Cr_2O_7$ w 100 cz. wody i dodaje mieszając 12,5 cz. stężonego kwasu siarkowego. Produkt utlenienia destyluje się z parą wodną i oczyszcza poprzez podwójne połączenie z $NaHSO_3$.

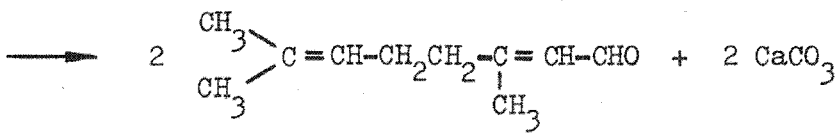
3. Z chlorku geranylu, przez utlenienie metodą Sommeleta.

4. Z metyloheptenonu, według schematu:



metyloheptenon chlorooctan etylu

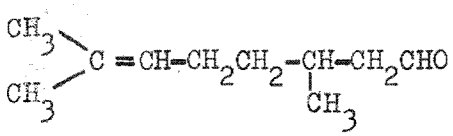




Cytral występuje w dwóch odmianach izomerycznych, jako cytral a (geranial) i cytral b (neral).

Cytral znajduje zastosowanie w perfumerii, służy do wyrobu lemoniad, perfumowania likierów i in. Używany jest też jako surowiec chemiczny, np. do syntezy jononu.

Cytronelal



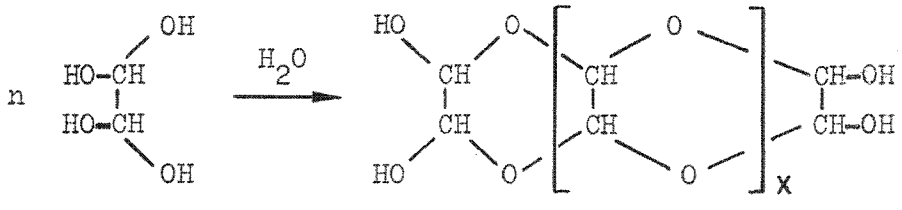
- występuje w olejku cytrynowym i in. Przedstawia olej o zapachu cytrynowym. Jest trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Temp. wrz. 207°C, d_{15} 0,855.

Cytronelal otrzymuje się z naturalnych olejków eterycznych, które najpierw rozfrakcjonowuje się (w celu oddzielenia surowego cytralu), a następnie frakcję zawierającą cytronelal traktuje się w temp. 0°C nasyconym roztworem $NaHSO_3$. Wydzielone kryształy połączenia bisulfitowego odfiltrowuje się, przemywa eterem, a następnie rozkłada przez ogrzewanie z roztworem sody.

Cytronelal znajduje zastosowanie w perfumerii.

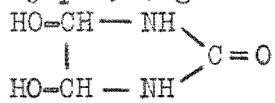
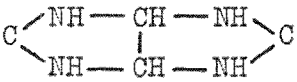
Glioksal

CHO
|
CHO - syn.: etanodial - egzystować może w formie monomerycznej i polimerycznej, jako tzw. poliglioksal $(C_2H_2O_2)_n$. Glioksal monomeryczny przedstawia żółte kryształy o zapachu przypominającym aldehyd mrówkowy, które silnie oziębione stają się bezbarwne. Temp. topn. 15°C, temp.wrz. 50,4°C, d_{20} 1,14, n_D^{20} 1,3826. Glioksal łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzenie. Jest związkiem silnie trującym. Jego pary mają zabarwienie szmaragdowo-zielone. Glioksal jest stosunkowo mało trwały. Łatwo polimeryzuje, dając białą masę. Glioksal w wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze, tworząc natychmiast w środowisku wodnym trudno lotny hydrat, który częściowo polimeryzuje:



Polimer reaguje w środowisku wodnym podobnie jak monomer. Po odparowaniu roztworu wodnego glioksalu pozostaje poliglioksal w postaci twardej masy, która nie topi się. Przy ogrzewaniu powyżej 150°C brunatnieje, przy 200°C zwęgla się. W wodzie powoli ulega ponownemu rozpuszczeniu. Całkowicie suchy poliglioksal przy ogrzewaniu depolimeryzuje. Poliglioksal redukuje amoniakalne roztwory soli srebrowych. Rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Przy destylacji z P_2O_5 przechodzi w glioksal.

Glioksal jest bardzo reaktywny. Z $NaHSO_3$ daje bis-hydrosulfit, z cyjanowodorem tworzy dwucyjanohydrynę kwasu winowe-

go, z amoniakiem i formaldehydem daje imidazol (glioksalinę) . Glioksal z mocznikiem daje w zwykłej temperaturze przy pH 5-7 glioksalomonoureinę (4,5-dwuhydroksyimidazolidon)  w wyższej natomiast temperaturze, wobec nadmiaru mocznika przy pH 1-3 daje glioksalodiureinę  . Glioksal pod wpływem rozcieńczonego HNO_3 ulega utlenieniu do kwasu glikolowego i szczawiowego.

Glioksal otrzymać można jak następuje:

1. Z aldehydu octowego, przez utlenianie kwasem azotowym. Do 1 cz. 40%-ego HNO_3 wkrapla się bardzo powoli, silnie chłodząc (proces silnie egzotermiczny) 0,5-1,4 cz. aldehydu octowego. Glioksal otrzymuje się z wydajnością ok. 50%, w postaci 10-15%-ego roztworu.

Lepsze rezultaty uzyskuje się przy użyciu para-aldehydu octowego: 50 g para-aldehydu miesza się z 50 cm^3 wody i 40 cm^3 HNO_3 (d = 1,37), a następnie dodaje jeszcze 2 cm^3 dymiącego HNO_3. Całość pozostawia się w spokoju przez okres 7-8 dni. Po upływie tego czasu mieszaninę zatęża się pod zmniejszonym ciśnieniem na łaźni wodnej. Uzyskany glioksal polimeryczny można na drodze destylacji z P_2O_5 przeprowadzić w odmianę monomeryczną.

2. Metodą Carbid and Carbon, z glikolu etylenowego, przez utlenienie powietrzem. Pary glikolu i powietrza z dodatkiem chlorku etylenu (używanego w charakterze inhibitora zbyt silnego utleniania i powstawania HCHO i CO_2) prowadzi się w tem-

peraturze 300-325°C nad katalizatorem w postaci CuO. Otrzymuje się roztwory zawierające 30-32% glioksalu, obok około 13% niezmienionego glikolu, 6% HCHO i in.

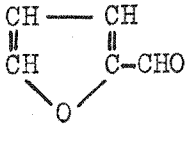
3. Z czterochloroetanu, przez utlenienie za pomocą oleum (DRP 362743, AP 1999995, AP 2415397). Czterochloroetan miesza się ogrzewając z 60%-owym oleum i małym dodatkiem soli rtęci. Po rozpuszczeniu czterochloroetanu układ ochładza się. Z roztworu wydzielają się bezbarwne kryształy siarczanu glioksalu, który z wydajnością 70-77% powstaje jako rezultat utleniania czterochloroetanu:

Wydzielony siarczan glioksalu odfiltrowuje się, przemywa małą ilością metanolu i suszy. Siarczan glioksalu ogrzewany z wodą ulega hydrolizie dając glioksal.

Glioksal analitycznie oznacza się utleniając jego roztwory w temp. 20-25°C za pomocą wody utlenionej do kwasu mrówkowego, który się następnie odmiarowuje.

Glioksal znajduje zastosowanie do różnych syntez, zwłaszcza niektórych pięcioczłonowych układów heterocyklicznych.

Furfurol



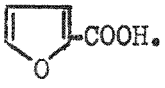
- syn.: aldehyd furfuranowy, aldehyd pirośluzowy - stanowi bezbarwną ciecz o przyjemnej woni świeżego chleba. Temp. topn. -36,5°C, temp. wrz. 162°C, temp. wrz./$_{65}$ 90°C, d_{20} 1,1594, n_D^{20} 1,5261. Związek rozpuszcza się

w wodzie w ilości 7,7% ($20^{o}C$), łatwo rozpuszcza się w alkoholu i eterze.

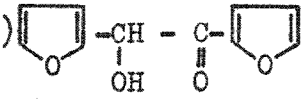
Furfurol daje z chlorowodorkiem aniliny intensywne, czerwone zabarwienie. Reakcja ta służyć może do jego jakościowego wykrywania. Z fluroglucyną tworzy czarno-zielone, nierozpuszczalne połączenie, które służy często do jego ilościowego oznaczania.

Furfurol na powietrzu szybko ciemnieje.

Furfurol przy redukcji amalgamatem sodu tworzy alkohol furfurylowy, przy utlenianiu (np. Ag_2O) daje kwas pirośluzowy

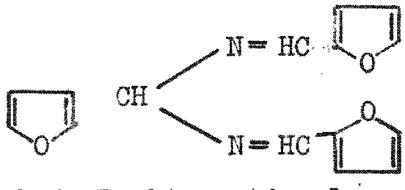


Furfurol pod wpływem cyjanku potasu ulega kondensacji benzoinowej, tworząc furoinę (temp.topn.$138^{o}C$)

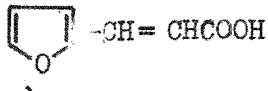


a ta przy utlenianiu w ośrodku alkalicznym, już pod wpływem tlenu powietrza, daje furil (dwufuroil)

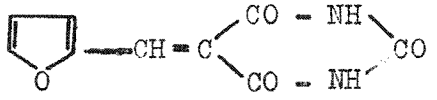
Furfurol z amoniakiem tworzy furfuramid



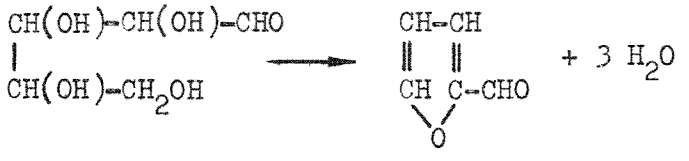
Furfurol daje też reakcję Perkina, tj. ulega kondensacji w obecności bezwodnika octowego i bezwodnego octanu sodu, tworząc kwas furfuroaktrylowy



(stanowiący odpowiednik kwasu cynamonowego).

Furfurol kondensuje się z kwasem barbiturowym na nierozpuszczalny związek  używany również do ilościowego oznaczania furfurolu.

Furfurol należy do najłatwiej dostępnych pochodnych furanu. Powstaje przy suchej destylacji otrąb zbożowych (nazwa łac. furfur). Wytwarza się mianowicie z pentozanów, np. arabinozy lub ksylozy:

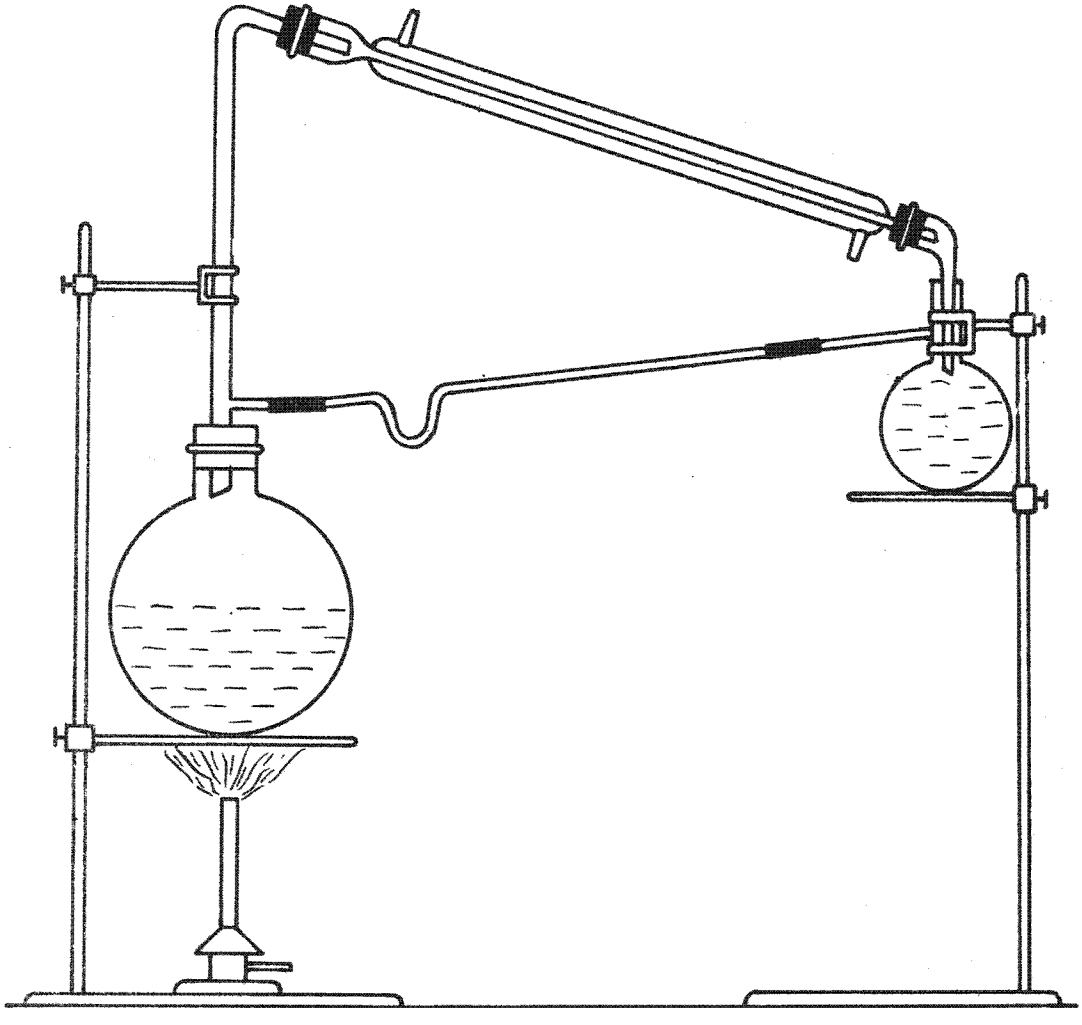


Furfurol prawie ilościowo powstaje przy destylacji pentozanów z rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym. W technice wytwarza się go na dość dużą skalę (USA) z odpadków rolnych, jak otręby pszeniczne, kaczany kukurydziane i in.

Na rys. 4 przedstawiono schemat aparatury do laboratoryjnego otrzymywania furfurolu.

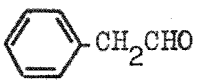
W kolbie umieszcza się np. otręby pszeniczne, zalewa ok. 3,5-krotną ilością 10%-ego kwasu solnego lub siarkowego, a następnie silnie ogrzewa i destyluje. Destylat przechodzi do odbieralnika zaopatrzonego w przelew. Destylację prowadzi się przez kilka godzin, dopóki w chłodnicy zaobserwować można jeszcze krople destylującego z parą wodną furfurolu. Destylat zobojętnia się rozcieńczonym ługiem sodowym, a następnie poddaje ekstrakcji eterem. Wyciąg eterowy osusza się, eter odpędza z łaźni wodnej, a pozostały furfurol redestyluje. Wydajność 2-3% w stosunku do ilości użytych otrąb.

Furfurol znajduje w technice zastosowanie jako selektywny rozpuszczalnik przy rafinacji olejów smarowych, poza tym jako surowiec do otrzymywania czterowodorofuranu.



Rys. 4. Zestaw aparatury laborat. do otrzymywania furfurolu

Aldehyd fenylooctowy



syn.: hiacyntyna - stanowi bezbarwny olej o silnym zapachu hiacyntów. W przyrodzie nie występuje. Barwi skórę na kolor żółty. Temp. wrz. 193°C, temp. wrz./$_5$ 75°C, d_{15} 1,035, n_D^{20} 1,525. Aldehyd fenylooctowy jest miernie rozpuszczalny w wodzie zimnej, łatwo w gorącej. Łatwo rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Łączy się z kwaśnym siarczynem sodowym, łatwo utlenia się do kwasu fenylooctowego i polimeryzuje.

Aldehyd fenylooctowy otrzymuje się następująco:

1. Z kwasu fenylooctowego, którego pary przepuszcza się wraz ze znacznym nadmiarem par kwasu mrówkowego nad katalizatorem w postaci MnO_2, w temperaturze ok. 350°C. Wydajność ok. 50%. Pracując z katalizatorem w postaci TiO_2 w temp. 300°C osiągnąć można wydajności do 75%. Przebieg reakcji jest następujący:

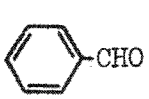
$$C_6H_5CH_2COOH + HCOOH \longrightarrow C_6H_5CH_2CHO + H_2O + CO_2$$

2. Z alkoholu fenyloetylowego, przez utlenienie mieszaniną chromową.

3. Z bromostyrenu, przez ogrzewanie z wodą.

Aldehyd fenyloetylowy znajduje zastosowanie w perfumerii (bezpośrednio oraz do wyrobu różnych pochodnych, np. acetali).

Aldehyd benzoesowy



- syn.: benzaldehyd, olejek gorzkich migdałów, jest najprostszym aldehydem aromatycznym. Przedstawia słabo żółty olej, o charaktery-

stycznym zapachu migdałów. Temp. topn. 26°C, temp.wrz.178,7°C, temp. wrz./$_{100}$ 112,5°C, temp. wrz./$_{10}$ 62°C, d_{15} 1,05.Jest lotny z parą wodną. W wodzie się nie rozpuszcza. Na powietrzu ulega dość łatwo utlenianiu do kwasu benzoesowego.Poddany reakcji Cannizzaro, w obecności stężonego ługu sodowego, przechodzi w równoważne ilości kwasu benzoesowego i alkoholu benzylowego. Aldehyd benzoesowy zawarty jest w olejku gorzkich migdałów, gdzie występuje związany w postaci glukozydu amigdaliny $C_{20}H_{27}NO_{11}$. Z amigdaliny otrzymano go po raz pierwszy w roku 1803 (amigdalina w zimnej wodzie hydrolizuje pod wpływem enzymu emulzyny na benzaldehyd, HCN i glukozę).

Aldehyd benzoesowy pod wpływem cyjanku potasu w alkoholowym roztworze ulega dimeryzacji dając benzoinę $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$ (temp. topn. 137°C).

Aldehyd benzoesowy otrzymuje się syntetycznie z toluenu poprzez chlorek benzalu $C_6H_5CHCl_2$ lub tańszy chlorek benzylu $C_6H_5CH_2Cl$, ewentualnie wprost z toluenu przez utlenienie:

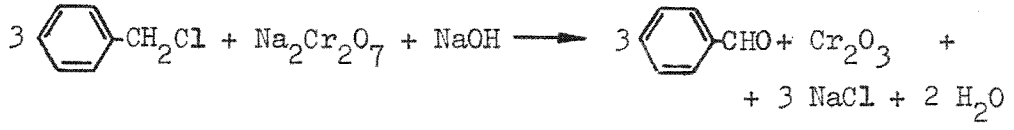
1. Chlorek benzylu hydrolizuje się do alkoholu benzylowego, a ten utlenia się następnie za pomocą różnych środków utleniających do aldehydu:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + NaCl$$

$$C_6H_5CH_2OH + O \longrightarrow C_6H_5CHO + H_2O$$

Np. 38 cz. chlorku benzylu, 28 cz. dwuchromianu sodu i 15,5cz. sody z dodatkiem 150 cz. wody ogrzewa się do wrzenia z chłodnicą zwrotną, przy silnym mieszaniu, przez ok. 20 godzin. Utworzony aldehyd w ilości 28-30 cz. odpędza się z parą. Produkt zawiera jeszcze 1-2% chlorku benzylu, od którego musi być uwolniony (D.R.P. 347583).

Bieg reakcji jest następujący:



2. Chlorek benzalu ogrzewa się z mlekiem wapiennym pod ciśnieniem lub pod chłodnicą zwrotną, przy czym od razu uzyskuje się aldehyd, bez potrzeby uciekania się do jakichkolwiek procesów dodatkowych:

$$C_6H_5CHCl_2 + CaO \longrightarrow C_6H_5CHO + CaCl_2$$

Otrzymany aldehyd zanieczyszczony bywa pochodnymi schlorowanymi w pierścieniu. Surowy produkt oczyszcza się poprzez związek z $NaHSO_3$ albo też rozpuszcza się go w wodnym roztworze kwasu siarkawego (d = 1,045), następnie dodaje węgla odbarwiającego, filtruje i tak oczyszczony filtrat ogrzewa. W czasie ogrzewania uchodzi SO_2, zaś wydzielony aldehyd poddany być może destylacji frakcjonowanej.

3. Toluen utlenia się bezpośrednio do aldehydu. Np. 300 cz. toluenu miesza się energicznie z 700 cz. 65%-ego kwasu siarkowego i dodaje porcjami 90 cz. sproszkowanego dwutlenku manganu MnO_2. Temperatura reakcji utrzymywana być powinna na poziomie ok. 40°C. Po zakończeniu utleniania aldehyd i nieprzereagowany toluen odpędza się z parą wodną. Aldehyd wyizolowuje się poprzez połączenie z $NaHSO_3$, bądź metodą z kwasem siarkawym (patrz p. 2).

Wychodząc bezpośrednio z toluenu uzyskuje się aldehyd zupełnie wolny od związków chloru. Utlenianie toluenu przeprowadzić też można elektrolitycznie, z użyciem soli manganu jako elektrolitu. Utlenianie elektrolityczne stosowane było w prze-

myśle na dużą skalę, dostarczając czystego aldehydu z wydajnością ok. 80%. Powiodły się również próby otrzymywania benzaldehydu przez utlenianie toluenu tlenem powietrza w fazie parowej, w obecności katalizatorów, jak V_2O_5, ZnO, Cr_2O_3 i in.

4. Podług reakcji typu Gattermanna-Kocha: benzen traktowany w odpowiednich warunkach mieszaniną suchego chlorowodoru i tlenku węgla (chlorek kwasu mrówkowego) przechodzi w benzaldehyd:

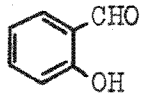
$$C_6H_6 + CO + HCl \xrightarrow[AlCl_3]{CuCl_2} C_6H_5CHO + HCl \quad \text{(D.R.P. 126421)}$$

Reakcję prowadzi się początkowo w temp. 25-35°C, później temperaturę podnosi do 50-60°C. W przypadku prowadzenia procesu pod ciśnieniem rzędu 30 at, obecność katalizatorów staje się zbędna. Wydajność 85-90% teorii.

5. Z chlorku benzoilu, przez redukcję wodorem na katalizatorze niklowym. Metoda ta jest bez praktycznego znaczenia.

Aldehyd benzoesowy znajduje zastosowanie w perfumerii, bezpośrednio oraz jako surowiec do syntez innych pachnideł, służy jako dodatek zapachowy do ciasta, używany być może do produkcji żywic syntetycznych, syntetycznych garbników (D.R.P. 408871), a dalej dostarcza szeregu ważnych półproduktów, znajdujących zastosowanie w przemyśle barwników przemyśle farmaceutycznym i in.

Aldehyd orto-hydroksybenzoesowy



- syn.: aldehyd salicylowy - stanowi względnie przyjemnie pachnący olej. Temp. krzepn. -20°C, temp. wrz. 197°C, d_{15} 1,153. Związek jest nieco rozpuszczalny w wodzie, natomiast w każdym stosunku w alkoholu i eterze. Jest lotny z parą wodną. Z $FeCl_3$ daje fioletowe zabarwienie. Z $CuSO_4$ daje osad nierozpuszczalny w amoniaku. Przy redukcji daje saligeninę (alkohol salicylowy), łączy się z $NaHSO_3$. Jego oksym topn. 57°C.

Aldehyd salicylowy otrzymuje się podług reakcji Reimera:

$$C_6H_5ONa + CHCl_3 + 3\ NaOH \longrightarrow C_6H_4(ONa)CHO + 3\ NaCl + 2\ H_2O$$

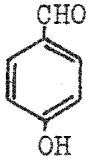
W kolbie poj. ok. 1 l rozpuszcza się na gorąco 80 g NaOH w 80g H_2O. Ciepły roztwór zadaje się 25 g czystego fenolu i sprowadza temperaturę do 60-65°C. Należy uważać, by nie wykrystalizował fenolan sodu, gdyż wówczas cała operacja nie udaje się. Kolba zaopatrzona być musi w termometr zanurzony w cieczy, mieszadło i chłodnicę zwrotną. Po rozpuszczeniu fenolu, do roztworu dolewa się przez chłodnicę zwrotną 60 g chloroformu w trzech porcjach po 20 g, stale mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 65-70°C. Dozowanie chloroformu prowadzi się w odstępach ok. 15 minutowych. Płyn zabarwia się na kolor czerwony. Po wprowadzeniu całej porcji chloroformu płyn ogrzewa się przez godzinę na łaźni wodnej do słabego wrzenia. Następnie oddestylowuje się z parą wodną nadmiar nieprzereagowanego chloroformu. Pozostały alkaliczny roztwór zakwasza się ostrożnie rozcieńczonym kwasem siarkowym, co spowodować powinno niemal całkowite odbarwienie. Zakwaszony roztwór destyluje się

dalej z parą wodną tak długo, dopóki w chłodnicy zaobserwować można przechodzące z wodą oleiste krople. Destylat wykłóca się z eterem, po czym warstwę eterową ogrzewa się na łaźni celem odpędzenia eteru. Pozostałość zawiera aldehyd salicylowy, zanieczyszczony nieprzereagowanym fenolem. Produkt surowy celem oczyszczenia zadaje się podwójną objętością nasyconego roztworu $NaHSO_3$ i wytrząsa. Po pewnym czasie wydziela się osad stanowiący podwójne połączenie bisulfitu z aldehydem. Po upływie godziny odsącza się wydzielone kryształy, przemywa kilkakrotnie alkoholem i eterem w celu odmycia resztek fenolu zaokludowanych na kryształach.

Przemytą substancję rozkłada się następnie przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym pod chłodnicą zwrotną. Z oziębionego roztworu ekstrahuje się aldehyd eterem, wyciąg osusza się bezwodnym siarczanem sodu, po czym eter odparowuje się. Wydajność aldehydu 10-12 g.

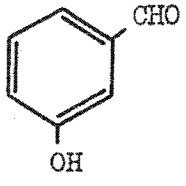
Aldehyd salicylowy znajduje zastosowanie do produkcji kumaryny oraz wyrobu niektórych barwników.

Aldehyd para-hydroksybenzoesowy - jest ciałem stałym o temperaturze topn. 116°C. Jest nielotny z parą wodną. Powstaje ubocznie przy syntezie aldehydu salicylowego podług reakcji Reimera (patrz wyżej) i znajduje się w pozostałości po destylacji z parą surowego produktu. Roztwór ten po przesączaniu na gorąco i nasyceniu solą kuchenną, wydziela często dopiero po pewnym czasie aldehyd para-hydroksybenzoesowy. Resztki jego można wyekstrahować eterem.



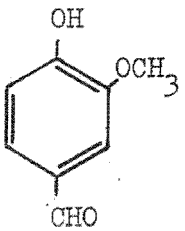
Surowy aldehyd przekrystalizowuje się z wody z dodatkiem rozcieńczonego kwasu siarkowego. Wydajność 2-3 g.

Aldehyd meta-hydroksybenzoesowy - krystalizuje z wody w białych igłach o temp. topn. 108°C, temperatura wrz. 240°C, temp. wrz./$_{50}$ 191°C. Związek ma specyficzny, ostry zapach. Łatwo rozpuszcza się w alkoholu i benzenie, nie rozpuszcza się w ligroinie. Z chlorkiem żelazowym daje słabo fioletowe zabarwienie. Z drugorzędowymi i trzeciorzędowymi aminami aromatycznymi kondensuje się, dając niebieskie barwniki szeregu trójfenylometanu. Związek otrzymać można z aldehydu meta-nitrobenzoesowego, redukując w nim grupę nitrową do aminowej, którą poprzez związek dwuazoniowy zastępuje się grupą fenolową:



680 cz. $Fe_2(SO_4)_3$ rozpuszcza się w 2000 cz. wody i dodaje 250 cz. szlamowanej kredy. Masę mieszając ogrzewa się do wrzenia, po czym powoli wkrapla 60 cz. aldehydu meta-nitrobenzoesowego, rozpuszczonego w 120 cz. 30%-ego roztworu $NaHSO_3$. Po ukończeniu redukcji roztwór odsącza się na gorąco i z przesączu wydziela alkaliami aldehyd meta-aminobenzoesowy. Ten następnie rozpuszcza się w kwasie solnym i w temp. ok. 0°C zadaje roztworem $NaNO_2$. Otrzymany roztwór chlorku dwuazoniowego (po wprowadzeniu całej porcji azotynu) ogrzewa się następnie do wrzenia. Produkt przekrystalizowuje się z wody. Aldehyd meta-hydroksybenzoesowy znajduje zastosowanie w przemyśle barwników jako półprodukt.

Wanilina



- syn.: eter metylowy aldehydu protokatechusowego. Przedstawia ciało stałe, krystalizujące w bezbarwnych igłach, odznaczające się przyjemnym i silnym, charakterystycznym zapachem. Temp. topn. 81°C, temp. wrz. 170°C/15 mm Hg. Pod ciśnieniem atmosferycznym wrze w temp. 281°C. Wanilina na zimno rozpuszcza się w wodzie słabo (ok. 1%), lepiej nieco na gorąco (ok. 5% w temp. 80°C). Łatwo rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Wodny roztwór waniliny z $FeCl_3$ daje zabarwienie niebieskie.

Wanilina występuje w przyrodzie, choć w drobnych ilościach, np. w ziarnach wanilii Vanilla planifolia (ok. 2%), w olejku peruwiańskim, olejku goździkowym i in. Wanilinę otrzymać można następującymi metodami:

1. Przez utlenienie glukozydu koniferyny kwasem chromowym i rozszczepienie produktu utlenienia za pomocą kwasów lub emulsyny (1874). Jest to metoda przestarzała i bardzo kosztowna.

2. Przez suchą destylację soli wapniowej kwasu wanilinowego i kwasu mrówkowego, z wydajnością ok. 2% (Thiemann 1875). Metoda droga, nie mająca w technice zastosowania.

3. Z izoeugenolu, który stanowi główny składnik olejku goździkowego. Izoeugenol przeprowadza się w acetyloizoeugenol, ten utlenia się kwasem chromowym do acetyloizowaniliny, którą następnie hydrolizuje się rozcieńczonym kwasem solnym do waniliny. Produkt rektyfikuje się pod próżnią. Z 500 kg olejku goździkowego otrzymać można ok. 300 kg waniliny.

4. Z izoeugenolu, przez bezpośrednie utlenienie nitrobenzenem. Izoeugenol miesza się z rozcieńczonym wodorotlenkiem sodu, dodaje 1 mol nitrobenzenu i ogrzewa pod ciśnieniem do 160°C. Nitrobenzen redukuje się do aniliny. Po uwolnieniu od aniliny i powstającego ubocznie azobenzenu, wanilinę wydziela się z alkalicznego roztworu przez zakwaszenie. Wydajność ok. 80%. Utlenianie prowadzić można również za pomocą rozcieńczonego ozonu (1%). Izoeugenol od żywiczenia chroni się przez przeprowadzenie go w połączenie z kwaśnym siarczynem sodowym.

5. Z gwajakolu, podług reakcji Reimera, przez ogrzewanie gwajakolu z chloroformem i roztworem KOH.

6. Z materiałów bogatych w ligninę, jak trociny drzewne, siano, trawy, węgiel brunatny etc. Np. trociny drzewne zadaje się lodowatym kwasem octowym i następnie poddaje działaniu ozonu, bądź też utlenia materiał za pomocą nitrobenzenu. Reakcję prowadzi się w autoklawie, w temperaturze ok. 150°C. Wanilinę wydziela się z masy reakcyjnej przez ekstrakcję chloroformem. Ze 100 kg trocin drzewnych otrzymać można ok. 2 kg waniliny (E.P. 319747 - 1929, E.P. 603802 - 1926).

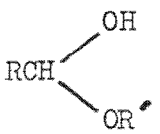
7. Z ługów posulfitowych, które zatęża się do uzyskania stężenia kwasów ligninosulfonowych = ok. 40%.
Następnie materiał poddaje się tzw. oksyhydrolizie. Zatężone ługi w temp. 165°C utlenia się przez okres 1-2 godzin tlenem powietrza. Ługi przed utlenianiem alkalizuje się wapnem. Produkt utleniania w temp. 70°C zakwasza się 70%-owym H_2SO_4 do pH = 4, a następnie wytworzoną wanilinę ekstrahuje benzenem lub toluenem w temp. 40-80°C. Po oddestylowaniu z ekstraktu rozpuszczalnika, surową wanilinę oczyszcza się metodą bisulfityzacji (poprzez połączenie z $NaHSO_3$).

Wanilina znajduje zastosowanie w perfumerii oraz w przemyśle spożywczym (cukier waniliowy, budynie, czekolady i in.). Stanowi też surowiec do niektórych syntez.

ACETALE

- stanowią połączenia dwueterowe, wywodzące się z aldehydów lub ketonów i odpowiednich alkoholi. Posiadają ogólną strukturę:

Nazwą acetali obejmuje się i półacetale (alkoholoetery)



Acetale powstają na drodze kondensacji aldehydów lub ketonów z alkoholami, czemu towarzyszy wydzielanie się wody, półacetale zaś tworzą się na drodze zwykłej addycji cząsteczki aldehydu i alkoholu. Acetale wywodzące się z alkoholi dwu- lub wyżej funkcyjnych mogą mieć budowę cykliczną.

Acetale przedstawiają najczęściej bezbarwne ciecze o przyjemnym, kwiatowym lub owocowym zapachu. Odznaczają się słabą toksycznością. Działają nasennie.

Acetale mają skłonność do utleniania się, przy czym powstają produkty typu nadtlenków. Dłuższe przechowywanie acetali wymaga dodatku antyutleniaczy (np. β -fenylonaftyloaminy). Acetale są bardzo odporne na działanie alkaliów. Pod wpływem kwasów ulegają łatwo rozkładowi. Wyjątki stanowią pochodne alde-

hydu mrówkowego (formale), hydrolizie których towarzyszą często przegrupowania.

Acetale uzyskiwane być mogą podług różnych metod:

1. Z mieszaniny aldehydu (ketony tak nie reagują) i nadmiaru danego alkoholu, nasyconego (do ok. 1%) suchym chlorowodorem. Przy otrzymywaniu acetali rozpuszczalnych w wodzie korzystna jest obecność np. $CaCl_2$.

2. Z dwóch moli danego alkoholu (licząc na alkohol jednofunkcyjny) i 1 mola aldehydu, które to reagenty rozpuszcza się w gazolinie (jeden z reagentów może być nawet w gazolinie nierozpuszczalny), dodaje 0°5-1% sproszkowanego kwasu szczawiowego (lub kwasu naftalenosulfonowego) jako katalizatora, po czym całość ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z nasadką azeotropową, aż do całkowitego oddestylowania wody z układu. Uzyskany acetal, zależnie od własności, odfiltrowuje się, bądź oddziela od gazoliny na drodze destylacji. Wydajność niemal ilościowa.

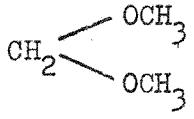
3. Z acetylenu i odpowiedniego alkoholu, w temp. ok. 75°C, w obecności $HgSO_4$ jako katalizatora:

$$CH \equiv CH + 2\ CH_3OH \longrightarrow CH_3CH(OCH_3)_2$$

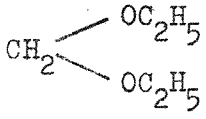
4. Z eterów winylowych i danych alkoholi:

$$CH_2{=}CHOC_2H_5 + CH_3OH \xrightarrow[30^\circ C]{H^+} CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$$

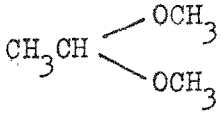
Acetale przy ogrzewaniu z dodatkiem innych, np. wyższych alkoholi lub aldehydów, w obecności kwasów, ulegają przeacetalowaniu. Poniżej zestawiono niektóre acetale:



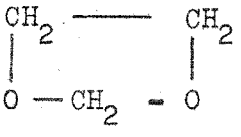
- metylal (formal) temp. wrz. 42°C



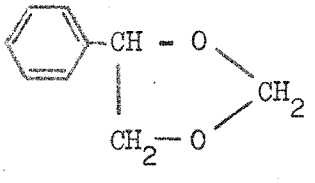
- etylal temp. wrz. 88°C



- acetal etylidenodwumetylowy temp.wrz.61-63°C



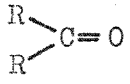
- dioksalan temp. wrz. 76°C



- acetal metylenofenyloglikolowy (tzw. jasmal) temp. wrz.$_{/12}$ 218°C.

Acetale znajdują zastosowanie jako dobre rozpuszczalniki (np. dla estrów celulozowych) i jako plastyfikatory tworzyw sztucznych. Poliacetale winylowe mają doskonałe własności adhezyjne i używane są np. do sklejania szyb. Niektóry acetale służą do perfumowania mydeł (benzalodwumetyloacetal, fenyloacetaldehydodwumetyloacetal, acetal metylenofenyloglikolowy i in.).

KETONY

 - stanowią połączenia organiczne, zawierające grupę karbonylową CO, związaną z dwoma jednakowymi lub różnymi rodnikami alkilowymi, cykloparafinowymi lub arylowymi. Stąd, podobnie jak w przypadku np. eterów, mówimy o ketonach prostych i ketonach mieszanych.

Nazwy ketonów przy ketonach prostych wyprowadza się z nazwy ich rodników przez dodatek końcówki "on", np. aceton, butyron itd. W przypadku ketonów mieszanych wymienia się rodniki, dodając końcówkę "keton", np. metyloetyloketon $CH_3CH_2COCH_3$ itd. W przypadku ketonów dwufunkcyjnych nazwy ich wyprowadza się wymieniając nazwę całego łańcucha węglowodorowego z dodatkiem końcówki "dion", np. 2,7-oktanodion

$$CH_3-CO-CH_2CH_2CH_2CH_2-CO-CH_3$$

u ketonów trójfunkcyjnych dodając końcówkę "trion" itd.

Niższe ketony stanowią ciecze, wyższe są ciałami stałymi. Niższe ketony charakteryzują się w większości silnym, aromatycznym zapachem. Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego ketonów zmniejsza się ich rozpuszczalność w wodzie.

Pod względem chemicznym ketony dają reakcje podobne do reakcji aldehydów, choć grupa ketonowa jest nieco mniej aktywna i mniej podatna do różnych przemian.

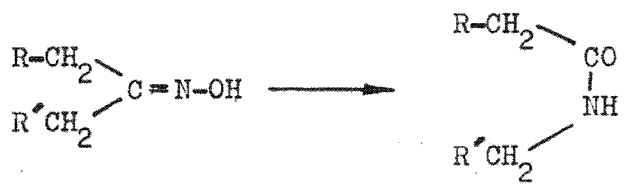
Ketony z hydroksyloaminą wytwarzając ketoksymy:

$$R_2CO + NH_2OH \longrightarrow R_2C=N-OH + H_2O$$

Ketoksymy poddane redukcji przechodzą w aminy:

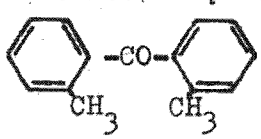
$$R_2C=N-OH + 2\ H_2 \longrightarrow R_2CH-NH_2 + H_2O$$

Ketoksymy ogrzewane ze stężonym kwasem siarkowym, oleum, a także pod wpływem takich ciał jak pięciochlorek fosforu, chlorek acetylu i in. przekształcają się w alkiloamidy:



Jest to tzw. przegrupowanie Beckmanna, mające duże znaczenie w syntezie organicznej.

Ketoksymy przy ogrzewaniu z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi ulegają hydrolizie, co stwarza możliwości oczyszczania różnych ketonów drogą poprzez oksymy. W przypadku niektórych ketonów aromatycznych, gdy w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karbonylowej znajdują się duże podstawniki, wówczas przeszkody przestrzenne (tzw. przeszkody steryczne) stają się tak wielkie, że oksym nie może się utworzyć, jak np. u o,o'-dwumetylobenzofenonu



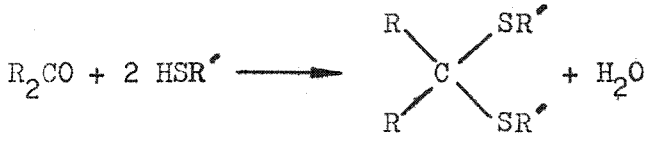
Podobnie jak z hydroksyloaminą, ketony reagują z hydrazyną, fenylohydrazyną i semikarbazydem, dając odpowiednie hydrazony, fenylohydrazony, bądź semikarbazony:

$$R_2CO + NH_2NH_2 \longrightarrow R_2C=N-NH_2 + H_2O$$

$$R_2CO + NH_2NHC_6H_5 \longrightarrow R_2C=N-NHC_6H_5 + H_2O$$

$$R_2CO + NH_2NHCONH_2 \longrightarrow R_2C=N-NHCONH_2 + H_2O$$

Ketony pod wpływem małych ilości bezwodnych kwasów (np.suchego HCl) kondensują się z merkaptanami, tworząc tzw. merkaptale:

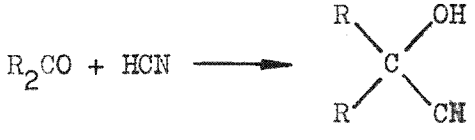


Merkaptale poddane utlenianiu przekształcają się w odpowiednie sulfony.

Wiele ketonów alifatycznych łączy się z kwaśnym siarczynem sodowym, dając krystaliczne połączenia, które mogą być łatwo na powrót rozłożone:

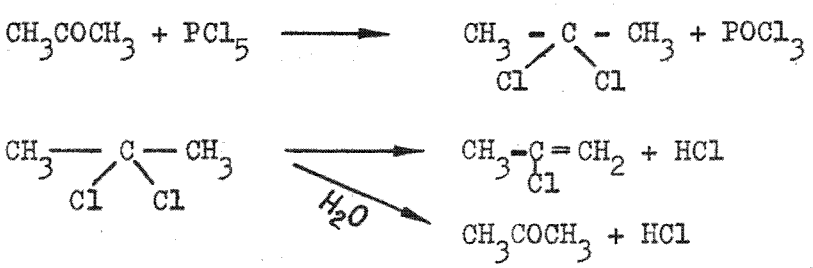
Proste ketony aromatyczne, jako mniej reaktywne, nie łączą się z kwaśnym siarczynem.

Ketony przyłączają łatwo cząsteczkę cyjanowodoru, zwłaszcza wobec małych ilości cyjanków alkalicznych (katalizatory), wytwarzając tzw. cyjanohydryny:



Niektóre cyjanohydryny mają duże znaczenie praktyczne. np. acetonocyjanohydryna, która stanowi produkt przejściowy w syntezie metakrylanów. W odpowiednich warunkach cyjanohydryny przegrupować się mogą na nienasycone amidy, np. acetonocyjanohydryna przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym przegrupowuje się na metakrylamid:

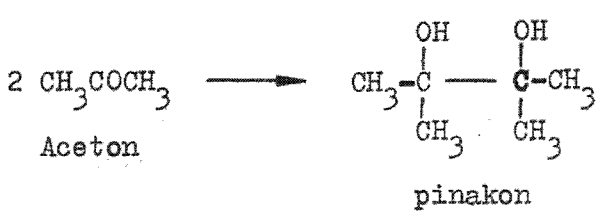
Ketony pod wpływem PCl_5 tworzą najpierw dwuchlorowęglowodory, które jednak łatwo tracą cząsteczkę HCl dając chlorowęglowodory nienasycone, np.:



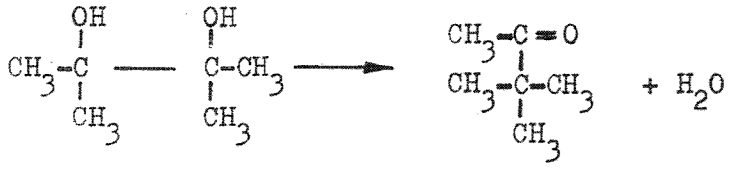
Ketony redukowane wodorem w obecności katalizatorów tworzą drugorzędowe alkohole:

$$R_2CO + H_2 \longrightarrow R_2CHOH$$

Przy łagodnej redukcji ketonów za pomocą amalgamatu sodu, magnezu lub glinu, w silnie alkalicznym środowisku, powstają dwufunkcyjne, trzeciorzędowe alkohole, zwane pinakonami, np.:

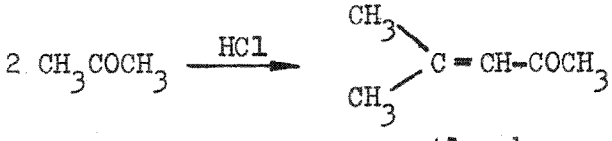


Pinakony pod wpływem stężonego kwasu siarkowego ulegają tzw. przegrupowaniu pinakolinowemu, prowadzącemu do utworzenia się nowych ketonów:

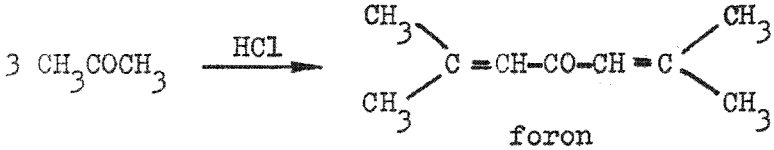


pinakolina
(temp. topn. 50°C, temp. wrz. 106°C)

Niektóre ketony alifatyczne pod wpływem suchego HCl mają zdolność kondensowania się z odszczepieniem wody i utworzeniem ketonów nienasyconych, np.:



tlenek mezytylu



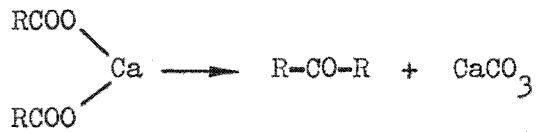
foron

Ketony są odporne na działanie czynników utleniających. Utlenienie ketonów np. do kwasów, dokonane być może tylko z rozerwaniem drobiny. Odporność ketonów na utlenianie ujawnia się też w braku własności redukcyjnych, właściwych np. aldehydom (ketony nie redukują odczynnika Fehlinga, amoniakalnego rozczynu soli srebra itp.).

Ketony otrzymywane być mogą różnymi metodami:

1. Z drugorzędowych alkoholi, przez utlenianie:

2. Z soli wapniowych danych kwasów karboksylowych, przez ich suchą destylację w temp. 400-450°C:



W przypadku destylacji mieszaniny soli wapniowych dwóch różnych kwasów (z wyjątkiem kwasu mrówkowego!) otrzymuje się obok ketonów prostych także ketony mieszane.

3. Z estrów kwasów karboksylowych, przez kondensację (w obecności sodu) z estrami o czynnej grupie metylowej, poprzez stadium estrów odpowiednich ketonokwasów, które następnie ogrzewane z rozcieńczonymi roztworami alkaliów ulegają hydrolizie i dekarboksylacji dając ketony:

Metodą tą otrzymywać można dowolne ketony. Przykładem kondensacji opisanego typu jest uzyskiwanie acetylooctanu etylowego.

4. Z chlorków kwasowych, działaniem chlorków alkilomagnezowych (związki Grignarda):

5. Z pierwszorzędowych nitryli alifatycznych, działaniem chlorków alkilomagnezowych. Początkowo tworzą się sole magnezowe ketonoimidów, które pod wpływem wody rozkładają się dając ketony:

$$RCH_2CN + R'MgCl \longrightarrow RCH_2-C(R')=N-MgCl \xrightarrow{2\,H_2O} RCH_2COR' + Mg(OH)Cl + NH_3$$

6. Z α-olefin, przez addycję cząsteczki aldehydu, pod wpływem ultrafioletu lub nadtlenków organicznych:

$$RCHO + R-CH=CH_2 \longrightarrow R-CO-CH_2CH_2R$$

Reakcję wykonuje się wobec znacznego nadmiaru aldehydu (6:1). Procesowi głównemu towarzyszą reakcje uboczne.
Przy zastosowaniu np. butanalu i 1-oktenu uzyskać można 4-dodekanon z wydajnością ok. 57%. Ogólna wydajność ketonów uzyskiwanych wymienioną metodą rośnie z ciężarem cząsteczkowym substratów.

7. Ketony aromatyczne względnie ketony alifatyczno-aromatyczne uzyskiwać można z chlorków kwasowych (lub bezwodników), przez ich kondensację w obecności bezwodnego chlorku glinu (reakcja Friedel-Craftsa) z węglowodorami amomatycznymi:

$$RCOCl + ArH \longrightarrow R-CO-Ar + HCl$$

8. Z homologów acetylenu, przez hydratację w środowisku rozcieńczonego (ok. 25%-ego) H_2SO_4, wobec katalitycznie czynnych soli rtęci:

$$CH\equiv C-CH_3 + H_2O \xrightarrow[Hg^{++}]{H^+} CH_3COCH_3$$

(uwaga: sam acetylen w danych warunkach tworzy aldehyd octowy).

Duże znaczenie praktyczne mają również i dwuketony. Dwuketony otrzymuje się różnymi metodami, zależnie od wzajemnego położenia grup ketonowych.

1,2-Dwuketony otrzymuje się wychodząc z ketonów jednofunkcyjnych, które traktowane azotynem sodowym i kwasem solnym (a więc de facto kwasem azotawym) dają odpowiednie oksymy. Oksymy te ogrzewane z rozcieńczonymi kwasami ulegają hydrolizie przechodząc w dwuketony:

$$R\text{-}CO\text{-}CH_2CH_3 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{N\text{-}OH}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + NaCl + H_2O$$

$$R\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{N\text{-}OH}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH_3 + NH_2OH$$

Na drodze opisanej syntezy otrzymuje się dwuacetyl $CH_3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH_3$. Dwuoksym dwuacetylu (tzw. dwumetyloglioksym) jest pospolicie używanym odczynnikiem analitycznym, służącym do oznaczania niklu.

1,3-Dwuketony otrzymuje się metodą Claisena-Wislicenusa, przez kondensację estrów z ketonami, w obecności alkoholanu sodowego jako czynnika kondensującego:

$$RCOOC_2H_5 + CH_3CO\text{-}R' \xrightarrow{C_2H_5ONa} R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R' + C_2H_5OH$$

1,3-Dwuketony wykazują skłonność do enolizacji. Najprostszym ketonem tego typu jest 2,4-pentanodion (acetyloaceton) $CH_3COCH_2COCH_3$ (temp. wrz. 139°C). Oprócz wymienionych, znane są różne specjalne metody otrzymywania ketonów.

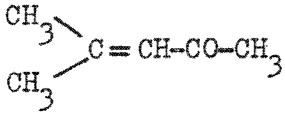
Poniżej zestawiono przykładowo ważniejsze ketony.

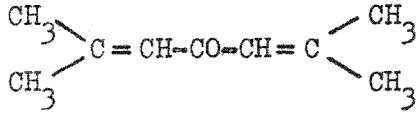
Ketony alifatyczne:

	temp. topn.	temp. wrz.
Aceton CH_3COCH_3	-93°C	56°C
Metyloetyloketon $CH_3CH_2COCH_3$	-86,4°C	81°C
Propion $C_2H_5COC_2H_5$	-41°C	102°C
Butyron $CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_3$	-34°C	144°C
Waleron $C_4H_9-CO-C_4H_9$	-6°C	187°C
Metylononyloketon $CH_3CO(CH_2)_8CH_3$	13°C	228°C

Do najprostszych ketonów nienasyconych zaliczyć należy związki specjalnego typu, zwane ketenami $RCH=CO$.

Z nienasyconych ketonów alifatycznych zawierających wiązania wielokrotne położone nie przy grupie karbonylowej, ale w głębi drobiny wymienimy:

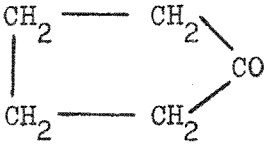
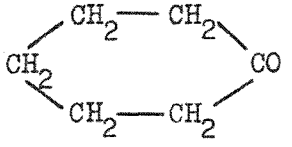
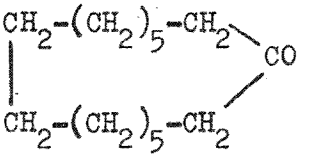
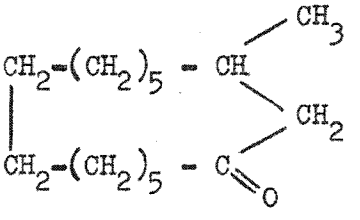
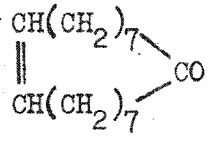
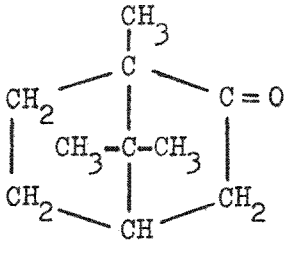
Tlenek mezytylu  -59°C 131°C

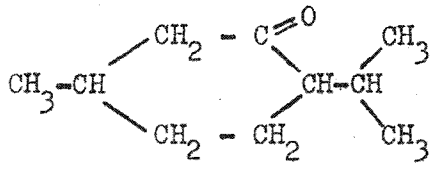
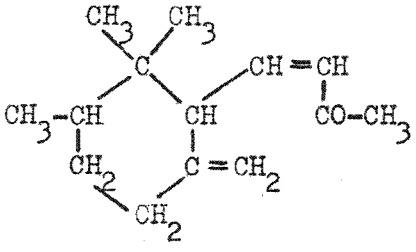
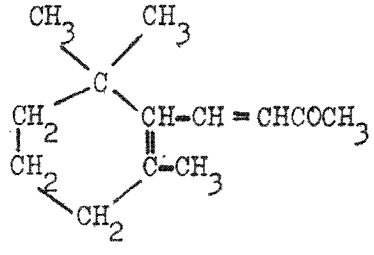
Foron  28°C 198,5°C

Dwuketony alifatyczne:

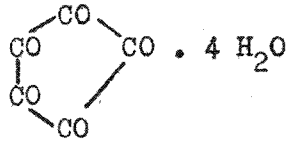
Dwuacetyl $CH_3CO-CO-CH_3$		88°C
2,5-Heksanodion $CH_3CO-CH_2CH_2CO-CH_3$		194°C
2,7-Oktanodion $CH_3CO-CH_2CH_2CH_2CH_2CO-CH_3$	43-44°C	114°C/10

Ketony alicykliczne:

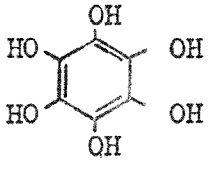
		temp. topn.	temp. wrz.
Cyklopentanon		-53°C	130,5°C
Cykloheksanon		-31°C	155,5°C
Egzalton (cyklopentadekanon)		63°C	120°C/0,3
Muskon (metylocyklopentadekan)			
Cybeton (cykloheptadecenon)		32,5°C	343°C
Kamfora		178°C	209°C

		temp. topn.	temp. wrz.
Menton		-6,6°C	201°C
Iron			144°C
β-Jonon		33°C	140°C/18

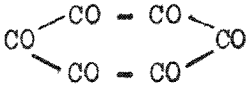
Z naukowego punktu widzenia interesujący keton stanowi tzw. kwas leukonowy, tworzący z wodą wodziany:



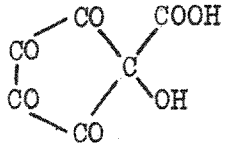
Związek ten otrzymamy być może z sześciohydroksybenzenu



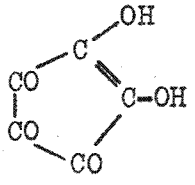
który utleniany w środowisku alkalicznym tworzy trójchinyol



Ten pod wpływem KOH daje kwas benzilowy

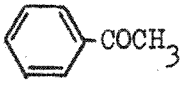
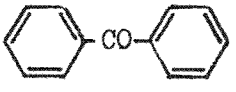
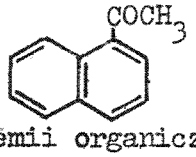


który pod działaniem kwasów tworzy kwas krokonowy



Kwas krokonowy poddany utlenianiu wytwarza kwas leukonowy. Kwas leukonowy hydrolizuje w odpowiednich warunkach pod wpływem Na_2CO_3 dając glioksal $(CHO)_2$ i kwas mezoksalowy $CO(COOH)_2$.

Ketony aromatyczne:

		temp. topn.	temp. wrz.
Acetofenon		19,5°C	202°C
Benzofenon		48°C	306°C
α-Metylonaftyloketon		10°C	302°C

Ketony stanowią w chemii organicznej bardzo ważną grupę połączeń. Odgrywają wielką rolę w przemyśle półproduktów, przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym.

PRZYKŁADY WAŻNIEJSZYCH KETONÓW

Aceton

CH_3COCH_3 - syn.: dwumetyloketon. Nazwa łac.: acetonum, spiritus pyroaceticus. Jest najprostszym ketonem. Zaobserwowany został już w r. 1595 przez Libaviusa. Stanowi ciecz o lekko eterycznym, swoistym zapachu. Temp. wrz. 56,5°C, temp. topn. -95°C, gęstość przy 15°C 0,797. Ciepło parowania acetonu wynosi 125,3 kcal/kg, temperatura krytyczna 234,4°C, ciśnienie krytyczne 47 ata. Gęstość pary acetonu w stosunku do powietrza = 2,0025. Z wodą, alkoholem, eterem aceton miesza się w każdym stosunku. Poniżej zestawiono ciśnienia pary acetonu w zależności od temperatury:

Tabela 10

Temp. °C	P mm Hg	Temp. °C	P mm Hg
20	179,6	90	2141,7
30	281,0	100	2797,3
40	420,1	110	3593,9
50	620,8	120	4546,8
60	860,5	130	5669,7
70	1189,4	140	6974,4
80	1611,0		

Skład pary wodnych roztworów acetonu w zależności od jego stężenia kształtuje się następująco:

Tabela 11

% acetonu w roztworze	% acetonu w parze
1	20,4
5	62,6
10	78,4
20	87,6
30	91,0
40	92,5
50	93,3
60	94,0
70	94,6
80	95,3
90	96,3
100	100,0

Aceton na skalę techniczną otrzymać można kilkoma metodami:

1. Przez suchą destylację octanu wapnia, a w szczególności tzw. wapna szarego, które jest produktem ubocznym przy suchej destylacji drewna. Wapno szare zawiera średnio 80-84% octanu wapnia, 3-5% innych związków oraz 10-15% wody. Reakcja przebiega w myśl równania:

$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow CaCO_3 + CH_3COCH_3$$

Z powodu zawartości innych związków organicznych procesowi głównemu towarzyszą reakcje uboczne, z wytwarzaniem ketonów wyższych, gazu i pewnych ilości mazi, które to czynniki utrudniają kondensację powstającego acetonu. Pewne ilości np. wolnego wodorotlenku wapnia, zawarte zwykle w wapnie szarym, działają w kierunku tworzenia się metanu:

$$(CH_3COO)_2Ca + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + 2\ CH_4$$

100 kg 80%-ego wapna szarego powinno dać teoretycznie około 30 kg acetonu, w praktyce jednakowoż nie udaje się uzyskać więcej jak 25% ketonów, z czego 20-21 kg czystego acetonu.

Suchą destylację wapna szarego prowadzi się w żelaznych kotłach lub retortach, przeważnie ogrzewanych pośrednio (podwójne ścianki) lub bezpośrednio przegrzaną parą do 400°C. W początkowym stadium destylacji wydziela się najpierw z octanu wapnia woda krystalizacyjna. Dalej następuje krótka przerwa, po czym zaczyna przechodzić aceton. W miarę trwania procesu barwa destylatu ciemnieje, jak również rośnie jego gęstość. Aparaty ogrzewane parą żywą mają pojemność kilkuset kilogramów, ogrzewane pośrednio do 10000 kg, z okresem trwania cyklu ok. 24 godz. Ogrzewanie retort parą żywą dostarcza acetonu rozcieńczonego (około 10%-ego) aparaturowo jest jednak prostsze. Pary uchodzące z aparatu destylacyjnego przed wejściem do chłodnicy przechodzą przez łapacz pyłu. Destylację uważa się za ukończoną, gdy ostygnie rura łącząca aparat z chłodnicą. Kotła destylacyjnego nie można bezpośrednio po ukończeniu destylacji otwierać, gdyż wtargnąć by tam mogło wówczas powietrze, powodując wybuch resztek acetonu i jego straty. Przed otwarciem aparatu przedmuchuje się go jeszcze żywą parą i dopiero po ochłodzeniu przystąpić można do odkręcenia włazów.

W odbieralniku produkty destylacji rozdzielają się na dwie warstwy: dolną, żółtą, zawierającą wodny roztwór acetonu i górną, brunatno-czarną, złożoną z ketonów wyższych, fenoli i ciał mazistych. Produkty rozcieńcza się jeszcze, by oddzielić ketony nierozpuszczalne w wodzie od acetonu, następnie dodaje

się alkaliów celem zobojętnienia substancji kwaśnych, a wreszcie produkty poddaje się destylacji frakcjonowanej. Odbiera się techniczny aceton ok. 97%-owy, dalej tzw. biały olej acetonowy wrzący między 70-120°C i oleje ciężkie, wrzące do 250°C. Na olej biały składa się głównie metyloetyloketon, metylopropyloketon, cykloheksanon i in. Olej ciężki odznacza się przykrą wonią i zawiera trójmetylocykloheksanon i inne ketony cykliczne.

Oleje ciężkie są niekiedy używane jako rozpuszczalniki niektórych mas plastycznych (PCW) oraz służą do denaturacji spirytusu.

2. Z surowego spirytusu drzewnego, który zawiera 10-20% acetonu. Trudno go stąd wyodrębnić z powodu tworzenia się podczas destylacji różnych azeotropów. Zazwyczaj zatężony i wzbogacony w aceton roztwór (70-80%-owy) idzie do handlu jako rozpuszczalnik.

3. Metodą biologiczną, na drodze fermentacji, przy użyciu kultur bakteryjnych, jak bact. acetobutylicus, bact. macerans. Drobnoustroje te występują zwykle razem i dają rezultaty dość podobne. Przy fermentacji wytwarzają alkohol butylowy, obok znacznych ilości acetonu, dwutlenku węgla i wodoru.

Surowcem do produkcji może być ryż, kukurydza (USA) lub ziemniaki. Surowiec gotuje się w parniku pod ciśnieniem dwóch atmosfer, w celu wyjałowienia oraz uwolnienia i częściowego zhydrolizowania skrobii. Dalej chłodzi się zacier do 40°C i szczepi kulturami bakterii. Po upływie jednego do dwóch dni rozpoczyna się fermentacja. Z uchodzących gazów wymywa się porywane częściowo pary acetonu i alkoholu, np. za pomocą krezolu. Po tygodniu kończy się fermentacja i produkty z roztworu

poddaje się destylacji i rektyfikacji. Ze 100 kg kukurydzy otrzymują ok. 20 l alkoholu butylowego, 10 l acetonu, 22 m^3 CO_2 i 16 m^3 wodoru.

4. Z alkoholu izopropylowego, przez utlenienie jego par za pomocą tlenu powietrza, w temperaturze 425-480°C, wobec fosforku cynku jako katalizatora. Wydajność ok. 80%. Alkohol izopropylowy poddany też być może odwodornieniu katalitycznemu, w obecności Cu, w temp. ok. 200°C.

Odwodornienie izopropanolu zachodzi według reakcji:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \longrightarrow CH_3-CO-CH_3 + H_2 - 15{,}9 \text{ kcal}$$

Oprócz katalizatora miedziowego w procesie może być zastosowany w temp. 400°C katalizator cynkowy w formie ZnO lub ZnS, bądź stopowe katalizatory mieszane (mosiądz, stopy Fe-Zu-Cu).

5. Z kwasu octowego, w myśl równania:

$$2\ CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

Reakcji głównej towarzyszą reakcje uboczne, np.

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

Wybór odpowiedniego katalizatora pozwala osiągnąć wydajność dochodzącą do 85-95% teorii. Proces prowadzi się w rurach, średnicy ok. 25 cm, długości 4-5 m, wypełnionych katalizatorem osadzonym na ciałach porowatych, jak np. pumeksie. Katalizator w formie pasty osadzają też niekiedy na kulach żelaznych (ø 25-50 mm). Jako katalizatorów używa się tlenków toru i uranu, tlenku ceru, tlenków miedzi i magnezu, tlenku cynku, soli manganu etc. Zależnie od rodzaju i aktywności katalizatora temperatura procesu wynosi 400-480°C. Jako surowiec użyty

być może również kwas octowy z pewną zawartością wody. Pary produktów wykraplane są w chłodnicy amoniakalnej, po czym poddawane frakcjonowaniu. Metoda ta należy do ważnych metod przemysłowych.

6. Z acetylenu, który zmieszany z 10-krotnym nadmiarem pary wodnej prowadzony jest po podgrzaniu przez warstwę kontaktu:

$$2\ C_2H_2 + 3\ H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2\ H_2 + 89{,}5\ \text{kcal}$$

W produktach reakcji występują w zmiennych ilościach, zależnie od warunków, aldehyd i kwas octowy, co wskazywałoby, że reakcja przebiega poprzez te właśnie produkty pośrednie:

a) $C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$

$2\ CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + 2\ H_2 + CO_2$

lub drogą przez keten i kwas octowy:

b) $CH_3CHO \longrightarrow H_2 + CH_2CO$

$CH_2CO + H_2O \longrightarrow CH_3COOH$

$2\ CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$

lub wreszcie poprzez octan etylu:

c) $2\ CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOC_2H_5$

$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3COOH$

$C_2H_5OH \longrightarrow 2\ H_2 + CH_3CHO$

Jakikolwiek przyjąć mechanizm reakcji stwierdzić należy, że metoda kontaktowa otrzymywania acetonu z acetylenu jednoczy w sobie kilka różnych procesów, w związku z czym stosowany katalizator wykazywać musi wielokierunkowe działanie. Największe

zalety wykazują kontakty zawierające w swym składzie pięciotlenek wanadu. Są one bardzo aktywne i przy przepływie 900-1000 obj. C_2H_2/godz. i 1 obj. kontaktu, pozwalają na osiągnięcie wydajności ok. 90%, licząc na przereagowany acetylen, w temperaturze 430-440°C. Stosowane są też katalizatory cynkowo-manganowe (ZnO:MnO=4:1), dopuszczalne obciążenie których jednak jest dziesięciokrotnie niższe. Wszystkie katalizatory po krótkim okresie czasu dają objawy zmęczenia, co związane jest głównie ze zjawiskiem wydzielania się na masie kontaktowej węgla, powstającego wskutek częściowego rozkładu acetylenu. Zależnie od rodzaju katalizatora czas jego pracy wynosi od kilkunastu godzin do kilku, a nawet do kilkunastu dni, po czym trzeba go poddawać regeneracji, co polega na wypaleniu w strumieniu tlenu lub powietrza wydzielonej sadzy. Duży nadmiar pary obniża ilość osadzającej się sadzy, ale równocześnie daje mocno rozcieńczony aceton. Wydłużenie okresów międzyregeneracyjnych dla katalizatora osiągnąć można każdorazowo przez wodorowanie kontaktu po wypaleniu sadzy w temperaturze 500°C, przyjmując za drugi powód dezaktywacji przejście tlenku manganu na wyższy stopień utlenienia. Redukcja wyższych tlenków przywracałaby mu pierwotnie korzystne własności.

Katalizator przyrządza się przez wymieszanie wilgotnych wodorotlenków, zarobienie na pastę, spastylkowanie i wysuszenie. Wodorotlenki wytrąca się amoniakiem, gdyż wytrącanie węglanami alkalicznymi prowadzi do produktu zawierającego większe ilości zaokludowanych soli, co wpływa ujemnie na wydajność. Nie jest możliwe równoczesne wytrącenie wodorotlenków amoniakiem (co byłoby najkorzystniejsze) z uwagi na to, że wytrącają się one przy różnych pH (Zn wytrąca się przy pH 7-8. W tych wa-

runkach wodorotlenek Mn jeszcze się nie wytrąca, względnie wytrąca się niecałkowicie. Dochodząc do pH 9, co potrzebne jest do wytrącenia manganu powodujemy przechodzenie $Zn(OH)_2$ do roztworu w postaci połączenia kompleksowego). Do produkcji katalizatorów najodpowiedniejszym materiałem wyjściowym są azotany, bowiem najłatwiej się rozkładają i nie są szkodliwe dla masy kontaktowej.

Proces syntezy dostarcza ok. 10%-ego, wodnego roztworu acetonu, który poddaje się frakcjonowaniu. Acetylen przed wejściem na kontakt musi być dokładnie oczyszczony. Trudności w opanowaniu reakcji polegają na jej egzotermiczności, co stwarza konieczność dobrego chłodzenia masy kontaktowej. Musi być również zapewnione dokładne chłodzenie produktów końcowych, ponieważ na ogół 20% acetonu uchodzić może z gazami odlotowymi.

7. Z alkoholu etylowego, w myśl reakcji:

$$2\ CH_3CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 4\ H_2$$

Pary alkoholu etylowego prowadzi się z ok. 10-krotną ilością pary wodnej w temp. 400°C nad katalizatorem złożonym ze sztucznie rdzewionych wiórów żelaznych (Fe o dużym stopniu czystości), aktywowanych powierzchniowo octanem wapnia. Katalizator co kilkanaście godzin poddaje się przedmuchiwaniu powietrzem w temp. ok. 500°C, przez co regeneruje się zredukowane częściowo tlenki. W procesie uzyskuje się ok. 6-8%-owy roztwór wodny acetonu. Obok acetonu powstaje ok. 10% aldehydu octowego jako produktu ubocznego.

Jeszcze lepsze rezultaty w syntezie daje pastylkowany katalizator żelazowy, zbliżony składem i sposobem preparatyki do kontaktu używanego do konwersji CO na CO_2.

8. Jako produkt uboczny w metodzie otrzymywania fenolu poprzez kumen i wodoronadtlenek kumenu (patrz: fenol).

Czysty aceton oznacza się za pomocą jednomerycznej próby Messingera:

$$(CH_3)_2CO + 3\ J_2 + 4\ NaOH \longrightarrow 3\ NaJ + CHJ_3 + CH_3COONa + 3\ H_2O$$

Próbkę wytrząsa się przez kilkanaście minut ze znaną ilością mianowanego roztworu jodu z dodatkiem ługu sodowego. Następnie próbkę się zakwasza i nadmiar jodu odmiarowuje tiosiarczanem. Jeden mol acetonu powoduje związanie sześciu atomów jodu.

Aceton znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik dla wielu żywic, tłuszczów, a dalej nitrocelulozy (stos. do wyrobu bezdymnego prochu strzelniczego, do klejenia celuloidu) i acetylenu (gaz dissous). Poza tym używany jest jako surowiec do produkcji jodoformu, chloroformu, pinakonu, jononu, hydroksyloaminy, izoprenu, indyga, tlenku mezytylu, foronu, izoforonu, chloretonu, sulfonalu i in.

Metyloetyloketon

$CH_3CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$ - syn.: butanon - przedstawia bezbarwną ciecz o eterycznym zapachu, rozpuszczalną w wodzie (22,3% w temp. 20°C). Temp. wrz. 81°C, temp. topn. -86,4°C, d_{20} 0,8058, n_D^{20} 1,3788. Związek występuje w surowym spirytusie drzewnym. Syntetycznie otrzymać go można z alkoholu izobutylowego II rzędowego:

a) Przez utlenienie II rzędowego izobutanolu.

b) Przez odwodornienie II rzędowego izobutanolu. Pary alkoholu przeprowadza się w temp. 380°C nad katalizatorem w postaci ZnO osadzonego na pumeksie.

Metyloetyloketon znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik oraz jako półprodukt do syntezy metylojononu, dwumetylogliksymu i in.

Keten

$CH_2=CO$ - syn.: karbometylen - odkryty został w roku 1907 przez Wilmorc'a. Keten uważać można za wewnętrzny bezwodnik kwasu octowego.

Keten jest silnie trujący. Przedstawia bezbarwny gaz o temp. wrz. -41°C (-56°C), temp. krzepn. -134,6°C (-151°C).

Keten w niskich temperaturach ok. -80°C jest dość trwały. W temperaturach jednak wyższych, powoli dimeryzuje się na dwuketen. Dimeryzacja ta w temperaturach powyżej 0°C zachodzi bardzo szybko (patrz: dwuketen). Polimeryzacja ketenu przebiega szczególnie łatwo w roztworach. Chcąc tę polimeryzację opóźnić należy operować silnie rozcieńczonymi roztworami ketenu.

Keten specjalnie dobrze rozpuszcza się w acetonie. Rozpuszcza się też w innych rozpuszczalnikach organicznych.

Keten jest związkiem wielce reaktywnym. Z wodą reaguje względnie powoli, dając kwas octowy, z lodowatym kwasem octowym reaguje szybko tworząc bezwodnik octowy. Z wyższymi kwasami karboksylowymi daje bezwodniki mieszane. Pod wpływem H_2O_2 tworzy kwas nadoctowy. Keten ze skroplonym siarkowodorem daje bezwodnik kwasu tiooctowego $(CH_3CO)_2S$, z azometanem tworzy cyklobutanon, z chlorkiem etylomagnezowym daje etylometoketon.

Keten jest aktywnym czynnikiem acetylującym. W obecności H_2SO_4, $CH_3C_6H_4SO_3H$ i in. szybkość acetylowania za pomocą ketenu zostaje zwiększona. Z aniliną keten daje acetanilid, z al-

koholami tworzy estry, przy czym niższe alkohole reagują już w temperaturze pokojowej. Keten reaguje z wodnymi roztworami hydrazyny dając z ilościowymi wydajnościami dwuacetylohydrazynę.

Keten reaguje z aldehydami, zwłaszcza wobec kwasu acetylosulfonowego $CH_3COOSO_2CH_2COOH$ (otrzymywanego działaniem kwasu siarkowego na bezwodnik octowy). Np. z aldehydem octowym w temp. 65°C daje octan winylu:

$$CH_2=CO + CH_3CHO \longrightarrow CH_2=CH-O-COCH_3$$

Reakcja biegnie poprzez stadia pośrednie.

W podobnych warunkach keten reaguje też z acetonem, dając octan izopropenilowy $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-OCOCH_3$.

Z aldehydem mrówkowym keten tworzy poprzez stadia pośrednie kwas akrylowy.

Keten z SCl_2 daje $ClCOCH_2SCH_2COCl$, z chlorkiem acetylu reaguje tworząc chlorek acetoacetylu CH_3COCH_2COCl (EP 539 163). Keten z kwasem azotowym w niskiej temperaturze daje azotan acetylu CH_3CONO_2, na gorąco wytwarza czteronitrometan:

$$4\ HNO_3 + 4\ CH_2=CO \longrightarrow C(NO_2)_4 + CO_2 + 3\ CH_3-COOH$$

Keten reaguje z chlorem dając chlorek chloroacetylu $Cl-CH_2COCl$

Keten jest wrażliwy na działanie tlenu, z którym tworzy wybuchowe nadtlenki.

Keten otrzymany być może następującymi metodami:

1. Metodą Schmidlina, z acetonu, na drodze jego termicznego rozkładu:

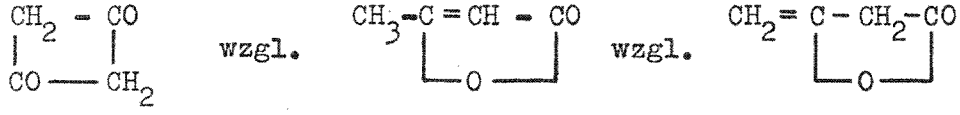
$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_2=CO + CH_4 - 24\ kcal$$

Aceton przeprowadzany przez rury ogrzane do 700°C ulega rozkładowi na keten z wydajnością ok. 40%. Jeśli pary acetonu prowadzić w podanych warunkach nad katalizatorem w postaci V_2O_5 (osadzonym na pokruszonym pumeksie), wówczas uzyskiwane wydajności ketenu wzrastają do 70% teorii. Jeśli gazy poreakcyjne ochładza się, wówczas otrzymuje się kondensat złożony z nieprzereagowanego acetonu, zawierającego część rozpuszczonego ketenu i dwuketen. W fazie gazowej pozostaje mieszanina metanu i ketenu. Mieszaniny tej można używać od razu do różnych operacji chemicznych.

W warunkach laboratoryjnych keten wygodnie otrzymuje się w kolbie z chłodnicą zwrotną, poprzez którą wprowadza się do wnętrza kolby za pośrednictwem izolowanych rurkami porcelanowymi drutów miedzianych spiralę nikielinową. Spiralę rozżarza się do jasnoczerwonego żaru, stosując opornik lub autotransformator. Spirala powinna się żarzyć bezpośrednio nad powierzchnią acetonu. Pary acetonu stykając się z rozżarzoną spiralą ulegają rozkładowi. Pary nierozłożonego acetonu skraplają się w chłodnicy i spływają na powrót do kolby. Zazwyczaj dla wykroplenia par nierozłożonego acetonu jedna chłodnica jest niewystarczająca.

2. Z bezwodnika octowego, którego pary przeprowadza się w temp. ok. 800°C przez rury z katalizatorem platynowym (względnie rury platynowane). Gazy poreakcyjne szybko się ochładza, co powoduje wykroplenie pary wodnej. Pozostały, nieskroplony, gazowy keten odprowadza się i wykorzystuje natychmiast do dalszych operacji chemicznych.

Dwuketen



Przedstawia bezbarwną ciecz o temp. wrz. 127°C, temperatura wrz./$_{100}$ 70°C, temp. krzepn. -7,5°C, d_{20} 1,1, n_D^{20} 1,4379.

Wzór chemiczny dwuketenu pozostaje jeszcze kwestią sporną. Przypuszcza się, że istnieje równowaga pomiędzy strukturą 2 i 3 (formuła 1 została zarzucona).

Dwuketen jest produktem dimeryzacji ketenu (patrz tamże):

$$2\ CH_2{=}CO \longrightarrow \text{dwuketen} + 11\ \text{kcal}$$

Dimeryzacja zachodzi w skroplonym ketenie samoczynnie i np. w temp. 0°C keten przechodzi całkowicie w dwuketen w przeciągu ok. 1,5 godziny. Reakcja jest silnie egzotermiczna i stąd dimeryzację ketonu wygodniej i bezpieczniej prowadzi się w roztworze. Niektóre substancje, jak $AlCl_3$, stężony kwas siarkowy, NaOH, octan sodu, pirydyna i in. przyspieszają wybitnie dimeryzację ketenu, a nawet mogą powodować jej przebieg w sposób wybuchowy. Keten monomeryczny jest trwały tylko w stanie gazowym. W roztworach szybko polimeryzuje. Istnieją periodyczne i ciągłe metody produkcji dwuketenu.

Przy periodycznej produkcji dwuketenu keten wprowadza się do oziębionego do -50°C acetonu (gdyż w tak niskiej temperaturze osiągnąć można wystarczające stężenie ketenu w roztworze), a następnie pod zwiększonym ciśnieniem roztwór stopniowo ogrzewa się do 0°C, w którym to czasie następuje dimeryzacja ketenu. Acetonowy roztwór dwuketenu rozdestylowuje się.

W metodach ciągłych keten wprowadza się do reaktora kolumnowego z pierścieniami Rashiga, wypełnionego dwuketenem znajdującym się w obiegu. Keten rozpuszcza się w dwuketenie i ulega dimeryzacji. Z reaktora stale wycofuje się nadmiarowe ilości wytwarzającego się dwuketenu.

Dwuketen jest w temperaturze pokojowej względnie trwały, przy dłuższym przechowywaniu jednak, zwłaszcza w obecności katalizatorów (zasady) ulega dalszej polimeryzacji, co powoduje zabarwianie się dwuketenu na kolor brunatny. Nawet alkaliczne szkło powodować może dalszą polimeryzację dwuketenu. Do przechowywania dwuketenu znajdują zastosowanie zbiorniki aluminiowe, bądź naczynia ze stali chromoniklowych. Siarczan glinu (w ilości ok. 1%) oraz hydrochinon używane są jako stabilizatory dwuketenu.

Dwuketen jest związkiem wielce reaktywnym. I tak np. dwuketen przyłącza się do alkoholi, tworząc estry kwasu acetooctowego CH_3COCH_2COOR. Przyłączanie to zachodzi np. w temp. 60-70°C, przy użyciu stechiometrycznej ilości komponentów, w obecności drobnych ilości (ok. 0,3%) trójetyloaminy jako katalizatora. Acetooctan metylu temp. wrz. 170°C (z rozkł.), acetooctan etylu temp. wrz. 181°C. Estry acetooctowe reagują z chlorkami dwuazoniowymi dając barwniki, przypominające budową fenylohydrazony. Estry acetooctowe są lotne z parą wodną. Rozpuszczają się w roztworach NaOH i NH_3. Z $FeCl_3$ dają fioletowe zabarwienie.

Dwuketen przyłącza się do amin już w temperaturze pokojowej. Np. z etylenodwuaminą daje w temperaturze pokojowej (w środowisku wodnym) bis(acetoacetylo)etylenodwuaminę

$$CH_3COCH_2CONH-CH_2CH_2NHCOCH_2COCH_3.$$

Przy działaniu wodnego roztworu amoniaku na dwuketen powstaje acetoacetamid $CH_3COCH_2CONH_2$. Powstają tu też różne produkty uboczne, których uniknąć można stosując zamiast amoniaku węglan amonowy.

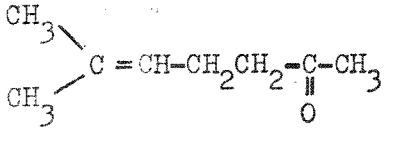
Dwuketen w obecności katalizatorów Friedel-Craftsa przyłącza się do węglowodorów aromatycznych, dając odnośne dwuketony. Np. z benzenem wytwarza fenylobutanodion $C_6H_5COCH_2COCH_3$. Dobre wydajności osiąga się tu przy operowaniu ilością molową $AlCl_3$ w odniesieniu do dwuketenu = 2 : 1.

W temp. -20°C dwuketen przyłącza HCl dając chlorek acetoacetylu, który w temperaturze powyżej -20°C przechodzi (wobec H_2O) w kwas dehydroacetooctowy $CH_3CO-CH_2CO-\underset{\displaystyle CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ (temp.topn. 109°C, temp. wrz. 274°C).

Kwas dehydroacetooctowy ze stężonym kwasem solnym daje metylopiron.

Dwuketen, poza wymienionymi, daje szereg innych interesujących reakcji. W temp. 500°C, w obecności katalizatora platynowego, rozpada się powtórnie na keten.

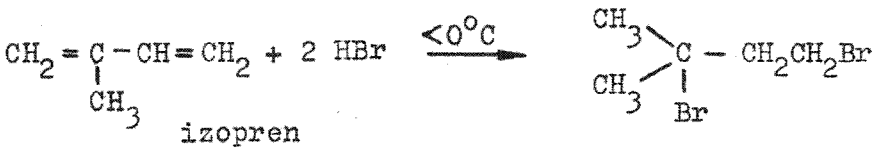
Metyloheptenon

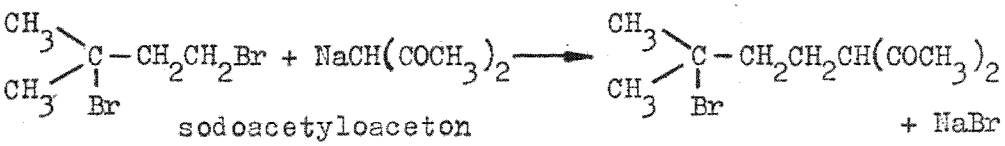


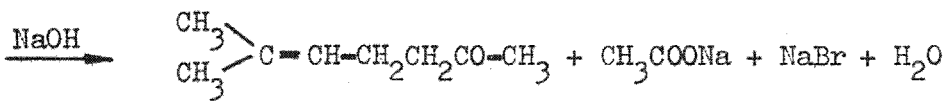
- stanowi bezbarwną ciecz o zapachu przypominającym octan amylu. Temp. wrz. 173°C d_{15} 0,855-0,865, n_D^{20} 1,438. Metyloheptnon jest nierozpuszczalny w wodzie, łatwo natomiast rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Świeże drewienko w obecności kwasu solnego barwi się pod wpływem metyloheptenonu na czerwono.

Metyloheptenon uzyskać można jak następuje:

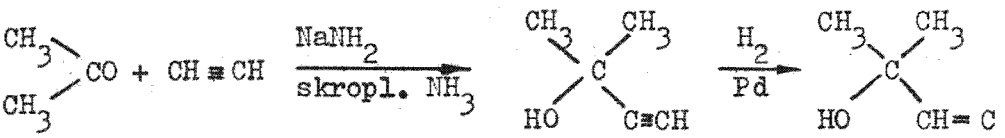
1. Z izoprenu według schematu:



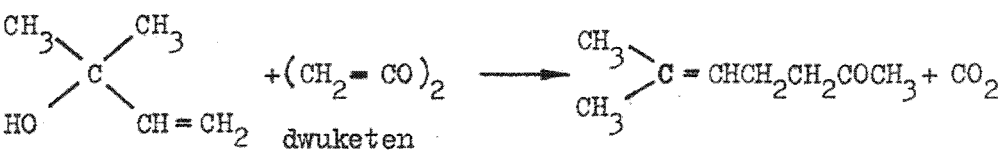




2. Z acetonu i acetylenu, według metody f-my Hoffmann La Roche:

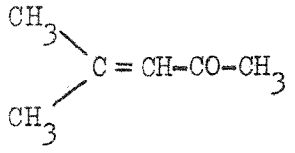


3-metylobutinol 3-metylobutenol



Metyloheptenon znajduje zastosowanie do syntezy cytralu i innych ważnych syntez organicznych.

Tlenek mezytylu



- syn. izopropylidenoaceton - stanowi ciecz o zapachu przypominającym nieco miód. Temp. topn. -59°C, temp.wrz.130°C, temp. wrz./$_{23}$ 41°C, d_{15} 0,8612, n_D^{20} 1,44397. Związek jest prawie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w każdym stosunku w alkoholu i eterze.

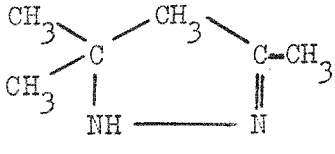
Tlenek mezytylu tworzy pod wpływem dłuższego działania powietrza wybuchowy nadtlenek.

Tlenek mezytylu przy ogrzewaniu do wrzenia z rozcieńczonym HNO_3 daje kwas octowy i kwas szczawiowy. Przy utlenianiu za pomocą $KMnO_4$ daje kwas octowy i kwas α-hydroksyizomasłowy. Przy utlenianiu za pomocą NaOCl daje z dobrymi wydajnościami kwas β,β-dwumetyloakrylowy. Tlenek mezytylu może być za pomocą gazowego wodoru, w obecności katalizatora niklowego, w temp. 160-190°C zredukowany do metyloizobutyloketonu (obok małej ilości innych związków).

Tlenek mezytylu z chlorem łączy się wytwarzając metylo-α,β-dwuchloroizobutyloketon.

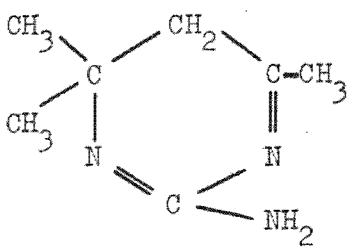
Tlenek mezytylu przyłącza cząsteczkę kwaśnego siarczynu sodowego, dając sól sodową kwasu metyloizobutyloketosulfonowego. Działaniem amoniaku na tlenek mezytylu otrzymać można łatwo dwuacetonoaminę $(CH_3)_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}-CH_2CO-CH_3$.

Tlenek mezytylu łączy się z hydrazyną z utworzeniem trójmetylopirazoliny



Tlenek mezytylu przy ogrzewaniu z silnie rozcieńczonym H_2SO_4 rozpada się (hydrolizuje) wytwarzając aceton. Pod wpływem stężonego H_2SO_4 daje mezytylen.

Tlenek mezytylu kondensuje się z guanidyną tworząc, zależnie od warunków, dwuacetonoguanidynę $H_2N-C(=NH)-NH-C(CH_3)_2-CH_2CO-CH_3$ lub aminotrójmetylodwuhydropirymidynę



Tlenek mezytylu otrzymać można jak następuje:

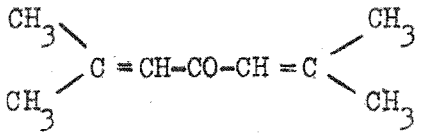
1. Z acetonu, przez kondensację pod wpływem HCl: aceton ochładza się do ok. 0^oC i wysyca suchym chlorowodorem. Po upływie ok. 3 tygodni powstały olej wylewa się do zimnej wody, przemywa kilkakrotnie wodą i rozcieńczonym roztworem NaOH, osusza i poddaje destylacji frakcjonowanej. Jeśli czas przebiegu reakcji jest jeszcze dłuższy, wówczas obok tlenku mezytylu powstają znaczne ilości foronu (patrz tamże).

2. Z acetonu, przez gotowanie pod chłodnicą zwrotną z dodatkiem 10-20% chlorowodorku aniliny.

3. Z dwuacetonoalkoholu, który z dodatkiem drobnych ilości wolnego jodu lub kwasu fosforowego (0,1%) poddaje się destylacji frakcjonowanej. Właściwą frakcję odbiera się w temperaturze 126-131^oC.

Tlenek mezytylu dzięki swej znacznej reaktywności znajduje zastosowanie do różnych syntez.

Foron



- syn.: dwuizopropylidenoaceton przedstawia żółto-zielone kryształy, o zapachu przypominającym kwiat pomarańczy, ale nieprzyjemnym odcieniu. Temp. topn. 28°C, temp. wrz. 198°C, d_{20} 0,885 n_D^{20} 1,49982. Związek jest nierozpuszczalny w wodzie.

Foron przy ogrzewaniu z rozcieńczonym HNO_3 utlenia się do kwasu octowego (i szczawiowego). Przy redukcji wodorem, w obecności katalizatora niklowego, w temp. ok. 230°C, daje jako główny produkt dwuizobutyloketon, przy redukcji w temp. 160-170°C dwuizobutyloketon powstaje jako jedyny produkt reakcji. Przy redukcji foronu za pomocą wodoru, w obecności koloidalnego palladu, otrzymać można dwuizobutylokarbinol.

Foron w roztworze CS_2 daje z bromem czterobromek foronu. Z chlorowodorem daje produkt addycji $C_9H_{14}O \cdot 2\,HCl$. Podobnie reaguje z bromo- i jodowodorem.

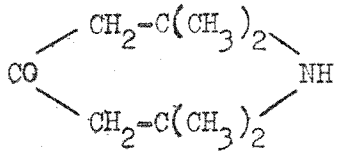
Foron przy dłuższym mieszaniu z roztworem kwaśnego siarczynu sodowego daje sól sodową kwasu dwuizobutyloketodwusulfonowego.

Foron przy ogrzewaniu do wrzenia z rozcieńczonym H_2SO_4 daje aceton i tlenek mezytylu.

Przy działaniu na foron ok. 80%-owym H_2SO_4 otrzymuje się głównie mezytylen, obok małych ilości wyżej wrzących produktów.

Foron przy ogrzewaniu z P_2O_5 daje pseudokumen, obok małych ilości acetonu.

Pod wpływem wodnego roztworu amoniaku foron daje na zimno trójacetonodwuaminę $H_2N-C(CH_3)_2CH_2-CO-CH_2C(CH_3)_2NH_2$, przy ogrzewaniu z amoniakiem powstaje trójacetonoamina



Foron w roztworze metanolowym daje na zimno z hydroksyloaminą trójacetonodwuhydroksyloaminę

$$HONH-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NHOH$$

Nasycony chlorowodorem foron, ogrzewany z alkoholowym roztworem KCN, daje foronodwunitryl $NC-C(CH_3)_2CH_2-CO-CH_2C(CH_3)_2CN$.

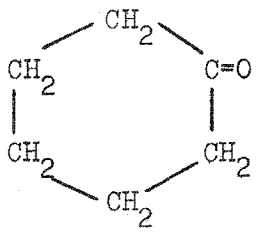
Foron otrzymać można jak następuje:

1. Aceton w temp. 0-10°C nasyca się gazowym chlorowodorem, a następnie pozostawia w spokoju przez okres 3-4 tygodni. Po upływie tego czasu produkt wylewa się do wody. Po oddzieleniu części oleistych, które stanowią produkt addycji foronu i HCl, wytrząsa się je z roztworem NaOH, po czym destyluje z parą wodną z dodatkiem kredy. Destylat poddaje się frakcjonowaniu, celem oddzielenia od utworzonego ubocznie tlenku mezytylu.

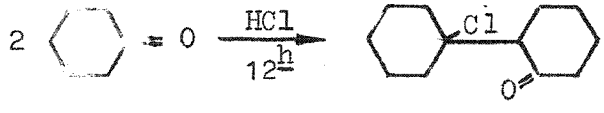
2. 120 g acetonu i 80 g chlorku acetylu miesza się z 50 g bezwodnego chlorku cynku. Produkt reakcji destyluje się z parą wodną, po czym ogrzewa do wrzenia przez kilka minut z nadmiarem alkoholowego roztworu KOH. Ubocznie powstaje tlenek mezytylu.

Dzięki dużej reaktywności foron znajduje zastosowanie do różnych syntez.

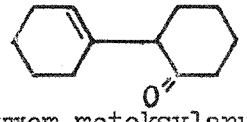
Cykloheksanon



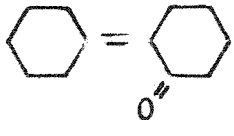
- syn.: cenon - przedstawia bezbarwną ciecz o zapachu przypominającym aceton i miętę. Temp. wrz. 156°C, temp. krzepn. -45°C, d_{20} 0,947, n_D^{20} 1,4512. Związek rozpuszcza się w wodzie w ilości ok.4%, łatwo rozpuszcza się w alkoholu i innych rozpuszczalnikach organicznych. Z $NaHSO_3$ daje produkt addycji. Z roztworów wodnych można cykloheksanon wysolić za pomocą siarczanu amonowego. Utlenianie cykloheksanonu rozcieńczonym kwasem azotowym prowadzi do kwasu adypinowego. Cykloheksanon pod wpływem suchego chlorowodoru kondensuje się na zimno dając z wydajnością 70% chlorocykloheksylocykloheksanon: (temp. topn. 42-43°C), ciało o zapachu pomarańczowym:



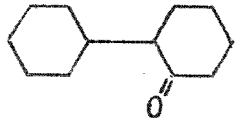
Związek ten przy ogrzewaniu z roztworem sody przechodzi w cykloheksenylocykloheksanon (temp. wrz. 273-275°C, n_D^{18} 1,5082):



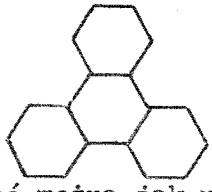
Połączenie to pod wpływem metoksylanu sodowego w temperaturze poniżej 10°C ulega izomeryzacji, przekształcając się w cykloheksylidenocykloheksanon (temp. topn. 57°C)



Cykloheksenylocykloheksanon uwodorniony selektywnie w obecności palladu w roztworze metanolowym, tworzy cykloheksylocykloheksanon (temp. wrz. 264-269°C, d_{16} 0,987, n_D^{20} 1,4915), ciało o przyjemnym zapachu cytryn.



Przy dłuższym ogrzewaniu cykloheksenylocykloheksanonu z 1 molem cykloheksanonu i kwasem siarkowym w alkoholu metylowym otrzymuje się, obok innych związków, dodekahydrotrójfenylen (kryształy z benzenu i lodowatego kwasu octowego o temp. topn. 232°C)



Cykloheksanon uzyskać można jak następuje:

1. Z kwasu pimelinowego, przez suchą destylację jego soli wapniowej.

2. Z cykloheksanolu, przez utlenianie za pomocą dwuchromianu sodu lub chlorem (w ostatnim wypadku w obecności wodnej zawiesiny $CaCO_3$).

3. Z cykloheksanolu, przez utlenianie jego par tlenem powietrza, w temp. 280°C, w obecności miedzi jako katalizatora.

4. Z cykloheksanolu, przez katalityczną dehydrogenację jego par, w atmosferze beztlenowej, w obecności zredukowanego katalizatora cynkowo-żelazowego. Katalizator zawierający 90% Zn i 10% Fe ładuje się do pieca w postaci nieforemnych ziarn (katalizator stopowy), które później wodoruje się w temp. około 450°C przez okres 24 godzin. Następnie nad zredukowanym kontaktem umieszczonym w rurkach pieca, ogrzewanych gazem lub elektrycznie do 400-420°C, przepuszcza się pary cykloheksanolu.

Oprócz biegu reakcji zasadniczej, następuje częściowe krakowanie produktu i wytwarzanie się ciał mazistych. Wskutek tego katalizator trzeba co pewien czas regenerować. W przypadku obecności tlenków, następuje dehydratacja i tworzenie się cykloheksenu.

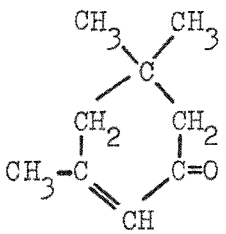
Lepsze rezultaty daje dehydrogenacja na miedzi Raney'a. Wyługowaną 25%-owym NaOH i odmytą miedź Raney'a w postaci ziarn ładuje się do reaktora i dla pewności wodoruje jeszcze w temp. 250°C. Właściwy proces odwodornienia cykloheksanolu przeprowadza się w temp. 250-270°C. Stosuje się przepływy ok.220 l par cykloheksanolu na 1 litr katalizatora na godzinę. Kontakt miedziowy pracuje bardzo selektywnie. Co miesiąc regeneruje się go przez wodorowanie w temp. 270-300°C.

Miedź Raney'a w postaci pyłu można po wyługowaniu i przemyciu pastylkować, a następnie po załadowaniu do pieca dodatkowo podredukować.

5. Z cykloheksanolu i fenolu, na drodze reakcji sprzężonej. Mieszaninę fenolu i 3-krotnej ilości cykloheksanolu z dodatkiem 5% zredukowanego katalizatora niklowego osadzonego na Al_2O_3, ogrzewa się w temp. 170°C. W wyniku reakcji z fenolu powstaje cykloheksanol, zaś cykloheksanol odwodarnia się do cykloheksanonu. Wytwarzający się w reaktorze cenon oddestylowuje do skraplacza i rozdzielacza, gdzie następuje oddzielenie go od ubocznie wydzielanego, pierwiastkowego wodoru. Cenon z rozdzielacza przechodzi poprzez aparat wyparny na zasilaną półkę kolumny frakcjonującej. Górą kolumny odbiera się rektyfikowany cenon (część jego służy jako refluks dla kolumny), dołem kolumny odpływa pogon (fenol), zawracany na powrót do reaktora.

Cykloheksanon znajduje zastosowanie jako rozpuszczalnik oraz na dużą skalę jako surowiec chemiczny do produkcji superpoliamidów (poprzez kaprolaktam).

Izoforon



- nazwa racjonalna: 1,1,3-trójmetylocykloheksenon - przedstawia olej o przyjemnym, miętowym zapachu i chłodzącym smaku. Izoforon słabo rozpuszcza się w wodzie (1,2% w temp. 20°C), jak również woda rozpuszcza się nieco w izoformie (4,3%). Izoforon jest lotny z parą wodną. Temp. krzepn. -8,1°C, temp. wrz. 215°C, temperatura wrz./$_{15}$ 101°C, d_{20} 0,9229, n_D^{20} 1,4763, ciepło spalania 1248 kcal/mol, ciepło parowania 74 kcal/kg, temperatura zapłonu według Marcussona 91°C. Oksym związku temp.topn. 78°C.

Izoforon otrzymać można jak następuje:

1. Z acetonu, przez autokondensację w fazie parowej, w temperaturze ok. 350°C, w obecności katalizatorów w postaci CaO, CaC_2, $Ca(OH)_2$ lub ich mieszaniny (USA Pat. 2183127). Proces wykonuje się w reaktorze rurkowym. Po przejściu przez reaktor pary kondensuje się i poddaje frakcjonowaniu.

2. Z acetonu, który w autoklawie pod ciśnieniem ok. 10 at ogrzewa się mieszając przez okres 3 godzin w temp. 150°C z 15-20%-owym roztworem NaOH. Wydzielony olej zobojętnia się słabym kwasem (szczawiowym lub winowym) i poddaje frakcjonowaniu. Ubocznie powstaje pewna ilość ketonów wyższych. Według patentu USA Nr 2419051 można je zhydrolizować i rozłożyć na izoforon i aceton, przez ogrzewanie z rozcieńczonym roztworem wodnym NaOH w autoklawie, w temp. 170-200°C.

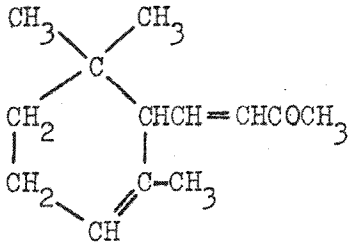
3. Z acetonu (2 mole), przez ogrzewanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez okres 4-5 godzin z roztworem NaOH (1 mol) w alkoholu metylowym. Alkohol spełnia tu rolę czynnika homogenizującego, dzięki czemu reakcja przebiega znacznie szybciej. Po ukończeniu ogrzewania produkt neutralizuje się słabym kwasem i poddaje frakcjonowaniu. Ubocznie powstaje tlenek mezytylu i ketony wyższe.

4. Z acetonu, który zadaje się 0,05% NaOH z dodatkiem odpowiedniej ilości alkoholu metylowego jako czynnika homogenizującego i następnie pod ciśnieniem 35 at ogrzewa do 205°C przez okres 60 minut. W rezultacie powstaje ok. 10% produktów autopolikondensacji, wśród których izoforon stanowi do 70%. Resztę stanowią tri- i tetramery. Mieszaninę poreakcyjną rozdziela się na drodze destylacji.

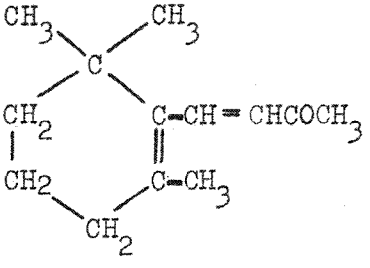
Izoforon nastręcza szereg ciekawych możliwości jako surowiec chemiczny. Np. poddany uwodornieniu w obecności katalizatora niklowego w temp. 180°C pod ciśnieniem 100 at przechodzi w trójmetylocykloheksanol, który utleniany za pomocą ok. 60% ego kwasu azotowego daje kwas trójmetyloadypinowy. Z kwasu tego otrzymać można nitryl i ten uwodornić do odpowiedniej aminy. Na drodze tej uzyskać można wartościowe komponenty do syntezy nowych superpoliamidów.

Izoforon stanowi też znakomity rozpuszczalnik wielu ciał.

Jonon



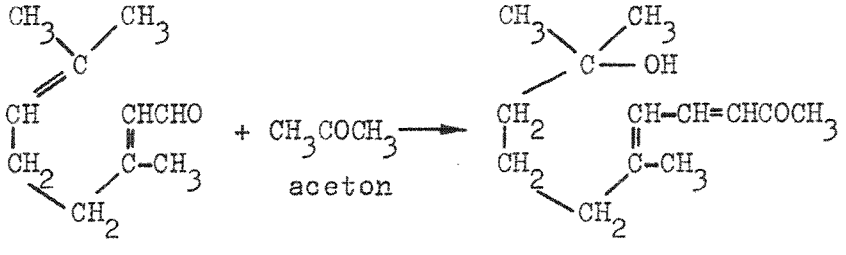
α-jonon



β-jonon

- występuje w dwóch odmianach, jako α i β . α -jonon ma temp. wrz.124°C/10 d_{20} 0,932 n_D^{20} 1,498.Temp. topn. oksymu 90°C. β-jonon ma temp. wrz.128°C/10 d_{20} 0,945, n_D^{20} 1,521. Oksym odmiany β jest ciekły w temperaturze pokojowej. Jonon przedstawia bezbarwną lub słabo żółtawą ciecz o subtelnej woni fiołków. Stanowi główny składnik olejku fiołkowego.Syntetycznie otrzymać go można z cytralu:

150 cz. cytralu, 150 cz. acetonu i 150 cz. wody miesza się energicznie, dbając, by temperatura nie przekroczyła 35°C. Po krótkim czasie dodaje się powoli 24 cz. 35%-ego NaOH i nadal kontynuuje mieszanie przez ok. 72 godziny. Zachodzi reakcja:



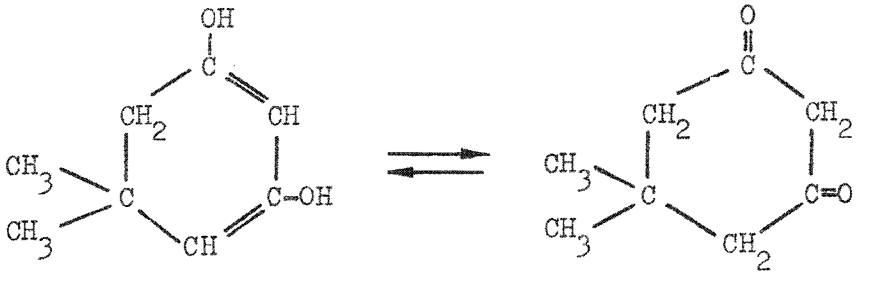
cytral pseudojonon

Następnie nadmiar acetonu oddestylowuje się na łaźni wodnej, po czym ciecz ochładza się i zakwasza ok. 50%-owym H_2SO_4.

Na powierzchnię wypływa brunatny olej, który po przemyciu wodą i osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu destyluje się pod próżnią 12 mm Hg. Produkt starannie się frakcjonuje. Frakcja 145-160°C stanowi pseudojonon (głównie 145-148°C). Frakcje wrzące niżej stanowią terpeny, frakcje wrzące powyżej 165°C złożone są z produktów wyżej skondensowanych. Pseudojonon przedstawia oleistą, żółtą ciecz o charakterystycznym zapachu. Pseudojonon przeprowadza się następnie w jonon w ten sposób, iż po oziębieniu go do -10°C miesza się go powoli z 70%-owym kwasem siarkowym, uważając by wzrastająca temperatura nie przekroczyła 34°C. W pewnym momencie cała masa brązowieje. Wówczas przelewa się ją do naczynia z lodem. Gdy lód stopi się, zbiera się olej pływający po powierzchni, neutralizuje i destyluje pod próżnią (20 mm Hg). Odbiera się kilka frakcji, przy czym α i β-jonon przechodzą między 137-145°C. Rozdział α i β-jononu następuje na podstawie ich nieco różnego zachowania się względem kwaśnego siarczynu sodu.

Jonon handlowy jest zazwyczaj mieszaniną izomerów α i β. Znajduje zastosowanie w perfumerii do kompozycji typu fiołka, do perfumowania mydeł etc.

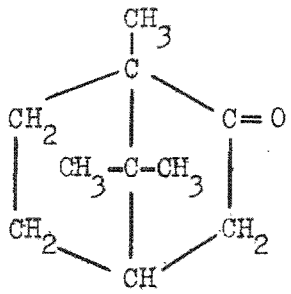
5,5'-Dwumetylo-1,3-cykloheksanodion



- syn.: dimedon - przedstawia żółtawą substancję, słabo rozpuszczalną w wodzie zimnej, dość dobrze w gorącej. Temp. topn. 147-149°C. Związek używany jest jako odczynnik w analizie chemicznej.
Otrzymać go można z tlenku mezytylu przez kondensację z malowaniem etylowym.

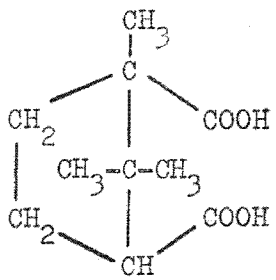
Wykonanie syntezy: w kolbie z trzema tubusami, zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym i chłodnicę zwrotną zabezpieczoną na końcu rurką z bezwodnym chlorkiem wapnia, umieszcza się 48 cm^3 absolutnego alkoholu, a następnie przez trzecią szyję kolby dodaje się 2,8 g metalicznego sodu. Po rozpuszczeniu się sodu, na wolnym tubusie kolby zamocowuje się wkraplacz i wprowadza się powoli mieszaninę 20,4 g malonianu etylu i 12 g tlenku mezytylu. Następnie stale mieszając, płyn ogrzewa się przez dwie godziny do wrzenia. Po upływie przepisanego czasu do kolby wlewa się 70 cm^3 20%-ego roztworu KOH i nadal ogrzewa przez 5 godzin. Wreszcie, po ukończeniu ogrzewania, płyn zakwasza się kwasem solnym do reakcji kwaśnej na lakmus, przenosi do kolby destylacyjnej i z łaźni wodnej odpędza alkohol etylowy w ilości 50-60 cm^3. Pozostałość wygotowuje się z węglem odbarwiającym, a następnie odsącza na gorąco. Odbarwianie z węglem powtarza się, zależnie od potrzeby, 2-3 razy. Odbarwiony przesącz podkwasza się rozcieńczonym kwasem solnym, ogrzewa jeszcze kilka minut, po czym pozostawia do krystalizacji. Produkt odsącza się, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu. Wydajność ok. 70% teorii.

Kamfora

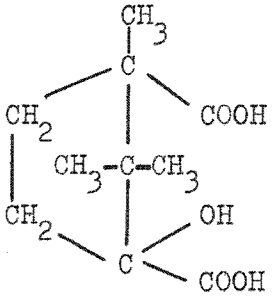


wzór sumaryczny: $C_{10}H_{16}O$ - jest terpenowym ketonem. Przedstawia ciało bezbarwne, przeświecające, o silnym, charakterystycznym, lecz dość przyjemnym zapachu. Temp. topn. 175-177°C, temp. wrz. 209°C, d_{18} 0,9853. Kamfora krystalizuje w układzie trygonalnym. Ma smak cierpki, piekąco-chłodzący. Łatwo sublimuje, już w temperaturze pokojowej. Jest lotna z parą wodną. W wodzie rozpuszcza się bardzo słabo i to lepiej w zimnej jak w gorącej (ok. 0,1%).

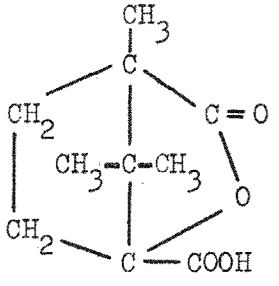
Kamfora występuje w odmianach optycznie czynnych i obojętnych. Znajduje się we wszystkich częściach drzewa kamforowego Cinnamonum camphora (też Lurus camphora, Sassafras officinale oraz w niektórych roślinach z rodziny Compositae, np. Matricaria parthenium, Tanacetum vulgare i in.). Komfora jest łatwo rozpuszczalna w organicznych rozpuszczalnikach. Rozpuszcza się też w stężonym kwasie solnym lub siarkowym, przy czym można ją z tym roztworów wydzielić przez rozcieńczenie wodą. Kamfora utleniana kwasem azotowym daje kwas kamforowy:



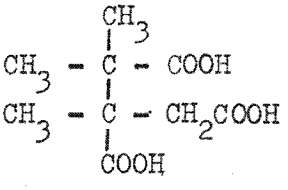
a dalej kwas hydroksyizokamforowy



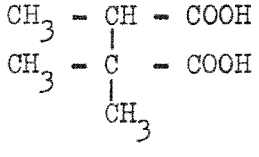
kwas kamfanowy



kwas kamforonowy



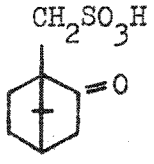
a wreszcie kwas trójmetylobursztynowy:



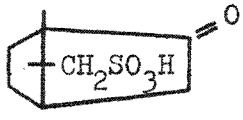
Chlorowce na kamforę działają podstawiająco. Wymianie ulega głównie wodór grupy metylenowej sąsiadującej z karbonylem. Chlorokamfora przechodzi pod działaniem stężonego HNO_3 w chloronitrokamforę, w której przy odpowiednio prowadzonej redukcji chlor można na powrót wymienić na wodór, a uzyskaną nitrokamforę zredukować dalej do aminokamfory. Ciała odwadniające (P_2O_5) przeprowadzają kamforę w para-cymen.

Kamfora łatwo ulega sulfonowaniu. Przy sulfonowaniu ulega zaatakowaniu jedna z grup metylowych (w ostrzejszych warun-

kach nawet dwie). Do najważniejszych kwasów sulfonowych kamfory należy kwas 10-kamforosulfonowy



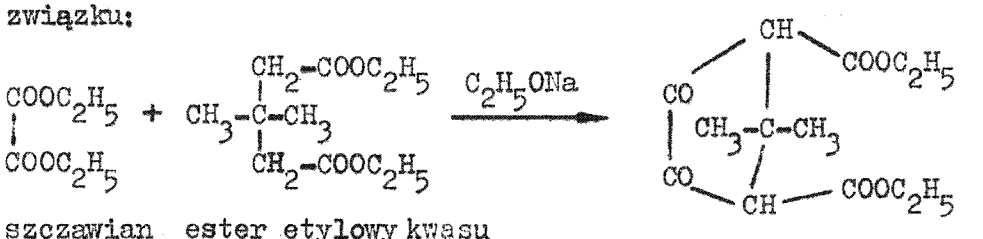
oraz kwas 8-kamforosulfonowy



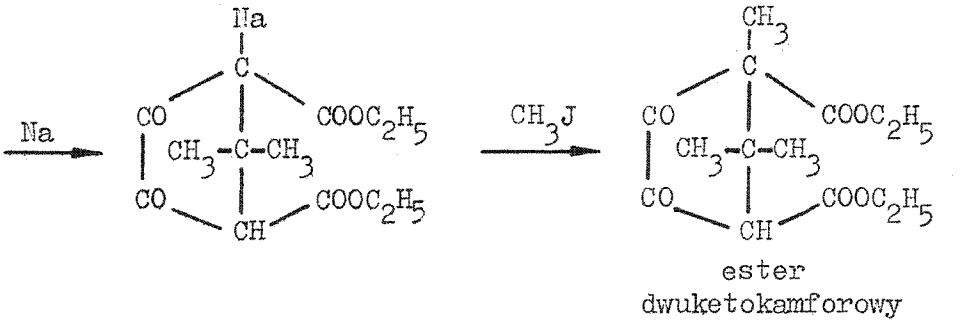
Pierwszy powstaje przy sulfonowaniu kamfory w bezwodniku octowym, za pomocą stężonego H_2SO_4, drugi tworzy się w ostrzejszych warunkach, np. przy użyciu oleum lub kwasu chlorosulfonowego.

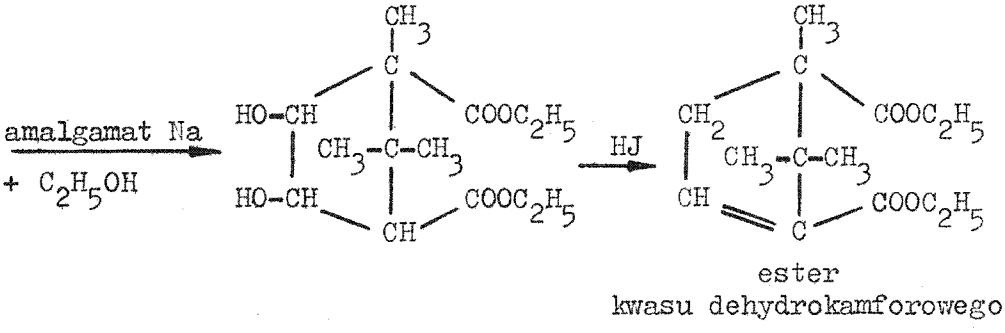
Kamfora ma wszystkie cechy ketonów. Z hydroksyloaminą daje oksym (temp. topn. 118-120°C), z hydrazyną tworzy hydrazon (temp. topn. 74°C). Otrzymanie hydrazonu kamfory wymaga jednak wysokoprocentowej hydrazyny. Otrzymano chlorowodorek hydrazonu kamfory (temp. topn. 205°C).

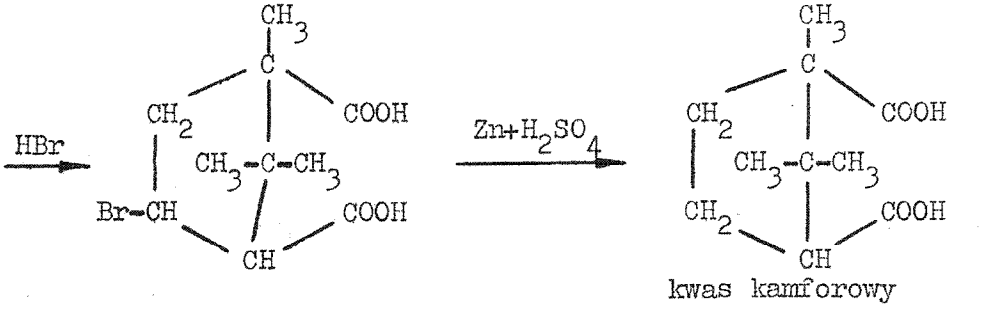
Budowa kamfory była przedmiotem licznych badań, przy czym podano dla niej przeszło 30 wzorów. Obecnie obowiązujący wzór jest wzorem Brendta (z r. 1893), ustalony w oparciu o badania wytworów utleniania kamfory. W r. 1903 G. Komppa dokonał syntezy kamfory, która udowodniła ostatecznie obecny wzór tego związku:

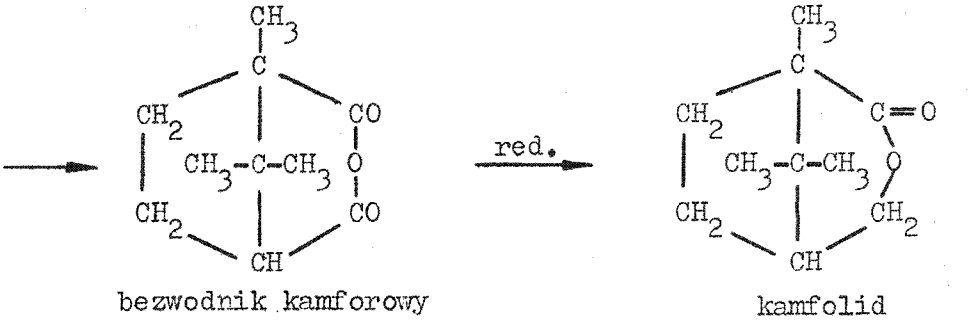


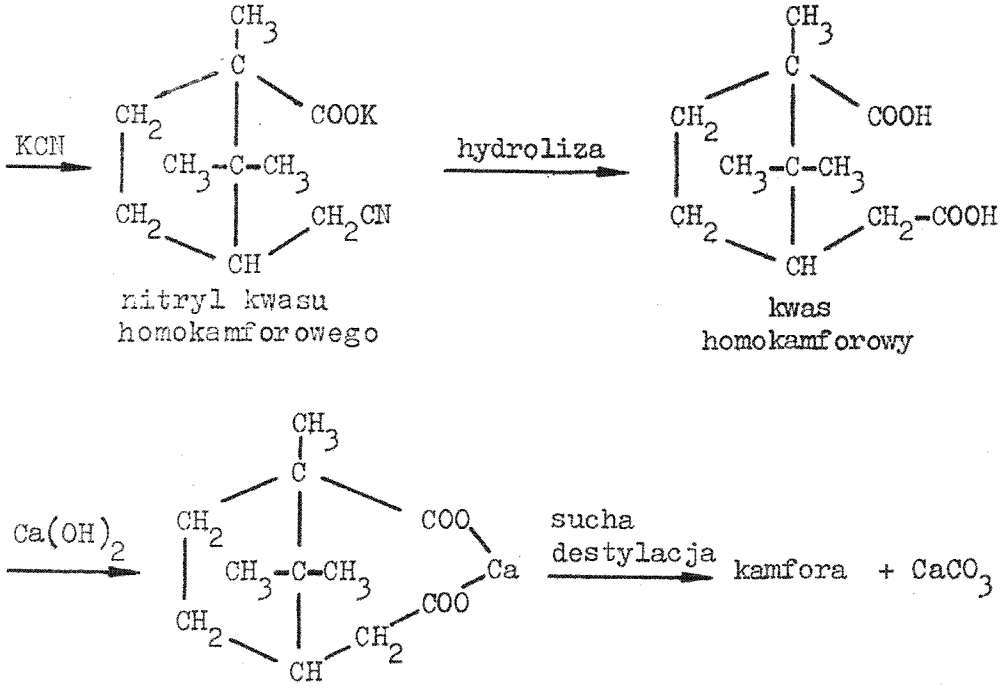
szczawian etylu — ester etylowy kwasu dwumetyloglutarowego — ester dwuketoapokamforowy


Na
Na
CO
COOC2H5
CH3-C-CH3
CO
CH
COOC2H5
CH3J
CH3
ester
dwuketokamfonowy


amalgamat Na
+ C2H5OH
HO-CH
CH3-C-CH3
HO-CH
CH
HJ
CH2
CH
ester
kwasu dehydrokamforowego


HBr
CH2
COOH
CH3-C-CH3
Br-CH
COOH
CH
Zn+H2SO4
kwas kamforowy


CO
O
red.
C=O
bezwodnik kamforowy
kamfolid



Synteza Komppy stanowi przykład syntezy terpenów wielordzeniowych.

Kamforę naturalną, tzw. kamforę japońską, uzyskują z drzew kamforowych, rosnących w Chinach, Japonii, Siamie, na Formozie i in. Drzewo kamforowe dojrzałe do przeróbki ma ok.4 m obwodu, choć trafiają się i olbrzymy dochodzące w obwodzie do 12 m. Średnio biorąc jedno drzewo kamforowe może dostarczyć ok. 3000 kg kamfory, nim jednak dojrzeje do procesu produkcyjnego potrzebuje blisko 50 lat. Przeróbka drzewa kamforowego polega na jego dokładnym rozdrobnieniu i destylacji z parą wodną. Ze względu na lokalne trudności transportowe przeróbka drzew kamforowych odbywa się nierzadko na miejscu ścinki, w prymitywnych warunkach. Po ukończeniu procesu destylacji zdejmuje się pływający po powierzchni wody olej, który po ochło-

dzeniu wydziela kamforę. Kamforę wyciskają w serwetach, uzyskując ubocznie 2-4% tzw. olejku kamforowego.

Kamforę w skali przemysłowej syntetycznie otrzymuje się z terpenów zawartych w terpentynie, a szczególnie z frakcji pinenowej:

1. Pinenową frakcję wysyca się w niskiej temperaturze suchym chlorowodorem, co prowadzi do chlorku bornylu. Chlorek bornylu przez kolejne odszczepienie cząsteczki chlorowodoru przeprowadza się w kamfen. Z kamfenu można już bezpośrednio otrzymać kamforę przez utlenienie mieszaniną chromową. Warunkiem powodzenia operacji jest dokładne mieszanie komponentów, względnie użycie specjalnych homogenizatorów. 145 cz. $K_2Cr_2O_7$ rozpuszczonego w 1400 cz. wody z dodatkiem 240 cz. kwasu siarkowego mieszając ze 100 cz. kamfenu ogrzewa się przez godzinę do 80-85°C, później w przeciągu 12 godzin do 97-100°C. Po tym okresie kwas chromowy ulega prawie całkowitemu zużyciu. Wydzieloną kamforę odfiltrowuje się i przemywa wodą. Wydajność 94-96 cz. kamfory o temp. topn. 156-165°C.
Ługi odpadkowe utleniać można elektrolitycznie na powrót do dwuchromianów, przerabiać na sole chromu trójwartościowego lub po częściowej neutralizacji używać do garbowania skór.

2. Z borneolu, przez utlenianie kwasem azotowym, nadmanganianem potasowym, ozonem lub chlorem. Np. 15,4 cz. borneolu rozpuszcza się w 16 cz. benzenu, po czym roztwór zadaje 900cz. H_2O, zawierającej 7,1 cz. (wag.) chloru. Pc okresie silnego mieszania warstwę benzenową poddaje się destylacji. Otrzymuje się z ilościową prawie wydajnością kamforę, zawierającą ślady chloru.

3. Z pinenu, metodą Tiszczenki i Rudakowa. Pinen poddaje się katalitycznej izomeryzacji do kamfenu, przez 1-2 godzinne ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w temp. 130-160°C z dodatkiem ok. 0,5% specjalnej, aktywnej glinki, jako katalizatora. Rolę katalizatorów spełniają kaoliny i inne glinki, aktywowane przez ogrzewanie z 10%-owym kwasem solnym (w temperaturze 150°C?), po czym płukane i suszone. Izomeryzacja pinenu według Meerweina przeprowadzona być też może przy użyciu słabych kwasów nieorganicznych, jak kwas molibdenowy, wolframowy, tytanowy.

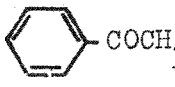
Produkt izomeracji pinenu poddaje się frakcjonowaniu. Wydajność kamfenu wynosi ok. 60% teorii. Surowiec nieprzereagowany zawraca się do izomeryzacji.

Uzyskany kamfen ogrzewa się z kwasem mrówkowym lub lepiej octowym, w obecności H_2SO_4. Powstaje ester borneolu, który następnie poddaje się hydrolizie, przez ogrzewanie pod ciśnieniem w temp. 140°C z 30%-owym roztworem NaOH. Po ukończeniu reakcji otrzymany borneol odwirowuje się, osusza przez azeotropowe odpędzenie wody z ksylenem, a następnie poddaje dyhydrogenacji. W celu odwodornienia borneol w obecności 2-3% niklu Raney'a lub miedzi Raney'a ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temp. 180-200°C. Proces kontroluje się mierząc ilość wydzielającego się wodoru. Wydajność odwodornienia 97-98%. Otrzymaną kamforę oczyszcza się przez destylację z parą wodną lub krystalizację z alkoholu.

Kamforę łatwo odróżnić od borneolu, który tworzy estry, np. łatwo reaguje z bezwodnikiem octowym, natomiast kamfora jako keton estrów nie daje.

Ok. 80% produkcji kamfory zużywa przemysł celuloidowy. Poza tym kamfora znajduje zastosowanie w medycynie (podnieca czynność serca) i kosmetyce. Kamfora znajduje zastosowanie do celów analitycznych, służy jako rozpuszczalnik przy oznaczaniu ciężarów cząsteczkowych krioskopowo wg mikrometody Rasta.

Acetofenon



- stanowi substancję o dość przyjemnym zapachu, przypominającym nieco jaśmin. Temp. topn. 20°C, temp. wrz. 202°C, d_{15} 1,03. Związek jest lotny z parą wodną. W wodzie rozpuszcza się bardzo słabo. Z $AlCl_3$, $HgCl_2$, HNO_3, kwasem pikrynowym, fosforowym i arsenowym daje podwójne połączenia.

Acetofenon występuje w małych ilościach w mazi pogazowej i stąd można go ewentualnie wyizolować: daną frakcję smoły pogazowej traktuje się stężonym kwasem siarkowym i ekstrahuje m.in. acetofenon, wykorzystując słabo alkaliczne własności ketonów. Ekstrakt rozkłada się za pomocą pary wodnej i acetofenon wyodrębnia poprzez fenylohydrazon.

Syntetycznie acetofenon otrzymać można kilkoma metodami:

1. Podług reakcji Friedel-Craftsa, działaniem chlorku acetylu na benzen, w obecności bezwodnego chlorku glinu:

$$CH_3COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$$

2 cz. wag. bezwodnego chlorku glinu miesza się dokładnie z 2 cz. dwusiarczku węgla, po czym przez okres 5 godzin wkrapla się mieszaninę 1,3 cz. chlorku acetylu i 1,5 cz. benzenu. Substraty muszą być absolutnie bezwodne. Po upływie 24 godzin miesza-

ninę rozkłada się wodą. Warstwę dwusiarczku węgla oddziela się i rozdestylowuje. Wydajność 1,1 cz. acetofenonu. Operację prowadzić należy pod chłodnicą zwrotną i pod wyciągiem, ze względu na wydzielanie się chlorowodoru. Wylot chłodnicy zabezpieczony być musi przed dopływem wilgoci z powietrza za pomocą U-rurki z $CaCl_2$.

2. Podług reakcji Friedel-Craftsa, działaniem bezwodnika octowego na benzen, w obecności bezwodnego chlorku glinu. Wydajność osiągana przy tej metodzie jest o wiele wyższa niż przy użyciu chlorku acetylu. Mechanizm tej reakcji był długi czas kwestią sporną. Wyjaśniano go następującym przebiegiem:

$$C_6H_5 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

Ze schematu wynika, że połowa grup acetylowych przepada dla syntezy, jeśli reakcję prowadzić z użyciem jednej drobiny $AlCl_3$ na każdą drobinę bezwodnika octowego. Schemat nie wyjaśnia dlaczego w procesie wydziela się chlorowodór oraz czemu uzyskuje się podwójne wydajności acetofenonu w wypadku zastosowania potrójnej (molowo) ilości $AlCl_3$ w stosunku do bezwodnika octowego.

Według dalszych rozwinięć założono, że z każdej drobiny bezwodnika octowego tworzy się chlorek acetylu i kwaśna sól glinowa:

$$(CH_3CO)_2O + AlCl_3 \longrightarrow CH_3COCl + CH_3COOAlCl_2$$

Chlorek acetylu tworzy z drugą drobiną $AlCl_3$ kompleks, co sumarycznie przedstawić można równaniem:

$$(CH_3CO)_2O + 3\ AlCl_3 \longrightarrow 2\ CH_3COCl \cdot AlCl_3 + AlOCl$$

Powstający kompleks reaguje z benzenem podobnie jak chlorek acetylu. Przy użyciu potrójnej ilości $AlCl_3$ wydajność acetofenonu wzrasta o 100%.

Reakcję przeprowadza się w ten sposób, że do absolutnie bezwodnego benzenu zawierającego bezwodny chlorek glinu wkrapla się mieszając obliczoną w stosunku do $AlCl_3$ ilość bezwodnika octowego. W czasie dozowania bezwodnika utrzymuje się temperaturę pokojową i umożliwia uchodzenie HCl (praca pod okapem). Po wprowadzeniu całej ilości bezwodnika i ustaniu wydzielania się chlorowodoru mieszaninę przez kilkadziesiąt minut ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia, po czym rozkłada wodą. Warstwę benzenową zawierającą rozpuszczony acetofenon poddaje się rozfrakcjonowaniu. Po odpędzeniu benzenu acetofenon rektyfikuje się pod próżnią.

3. Z mieszaniny kwasu benzoesowego i lodowatego kwasu octowego, której pary przeprowadza się w temp. 550°C nad katalizatorem w postaci tlenku toru (ThO_2) osadzonego na pumeksie. Destylat zawiera ok. 80% acetofenonu, obok acetonu, kumenu i nieprzereagowanych substratów.

4. Z mieszaniny benzoesanu sodu i octanu sodu, przez suchą destylację:

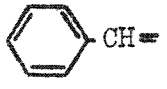
$$C_6H_5COONa + CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + Na_2CO_3$$

Wydajności procesu są dość małe, jak również preparat zanieczyszczony jest produktami ubocznymi.

5. Acetofenon powstaje w różnych procesach organicznych jako produkt uboczny, np. przy bezciśnieniowej syntezie fenolu (patrz: fenol).

Acetofenon znajduje zastosowanie w perfumerii do przyrządzania różnych kompozycji typu jaśminu. Używany był w medycynie pod nazwą hypnon w mieszaninie z gliceryną, w dawkach 0,05-0,15 g, jako środek nasenny. Acetofenon przy ogrzewaniu z formaliną i stężonym KOH daje jasne i twarde produkty kondensacji o charakterze żywic. Ważne są również pochodne acetofenonu, np. chloroacetofenon stosowany był jako łzawiący gaz bojowy (jeden z najsilniejszych lakrymatorów), p-nitroacetofenon stanowi punkt wyjścia do syntezy chloromycetyny etc.

Benzylidenoaceton



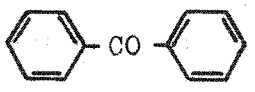
- przedstawia ciało żółte, o zapachu przypominającym kumarynę i jaśmin. W większym stężeniu zapach tego związku podobny jest nieco do woni kiszonej kapusty. Temp. topn. 41°C. Semikarbazon temp. topn. 187°C. Benzylidenoaceton otrzymuje się w sposób następujący:

22,5 cz. wag. acetonu, 15 cz. wody i 15 cz. aldehydu benzoesowego chłodzi się do 8-10°C i mieszając dodaje 8,7 cz. 10%-ego roztworu NaOH (d = 1,1). Ciecz miesza się przez około 10 godzin, po czym przez 2-3 dni pozostawia się w spokoju. Następnie oddestylowuje się na łaźni wodnej nadmiar acetonu i zakwasza pozostałość 1,35 cz. kwasu octowego w 6 cz. wody. Wydzieloną, brunatną warstwę oleju przemywa się wodą, rozcieńczonym roztworem sody, po czym osusza bezwodnym siarczanem sodu i destyluje pod próżnią.

W temp. 152°C, pod ciśnieniem abs. 35 mm Hg, przechodzi żółty olej, który w chłodnicy zastyga.

Benzylidenoaceton stanowi surogat kumaryny. Służy do perfumowania mydeł. Znajduje też zastosowanie jako punkt wyjścia do otrzymywania wg jednej z metod kwasu cynamonowego.

Benzofenon



- przedstawia bezbarwną substancję o temperaturze topn. 49°C (odmiana nietrwała romb. 26°C), temp. wrz. 306°C, temperatura wrz./$_{0,05}$ 95°C, d_{50} 1,0976, n_D^{53} 1,5975. Związek jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu (14,5% w temperaturze 18°C), eterze, lodowatym kwasie octowym.

Benzofenon w roztworze alkoholowym daje pod wpływem mieszaniny suchego HCl i H_2S (przy chłodzeniu) z wydajnością ok.68% tiobenzofenon C_6H_5-CS-C_6H_5.

Benzofenon otrzymać można jak niżej:

1. Podług reakcji Friedel-Craftsa z chlorku benzoilu i benzenu:

$$C_6H_5COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$

240 g benzenu miesza się z 240 g chlorku benzoilu i 400 cm^3 dwusiarczku węgla, po czym dodaje 290 g bezwodnego, sproszkowanego chlorku glinu. Po upływie 12 godzin mieszaninę ogrzewa się przez okres 3 godzin na łaźni wodnej, aż do ustania wydzielania się HCl i zaniku chlorku benzoilu.Po ukończeniu reakcji całość rozkłada się rozcieńczonym kwasem solnym. Z oddzielonej warstwy organicznej oddestylowuje się CS_2. Pozostałość rozpuszcza się na gorąco w rozcieńczonym nieco wodą alkoholu. Po ochłodzeniu z roztworu krystalizuje benzofenon. Wydajność 96-98% teorii.

2. Z benzoesanu wapniowego, przez suchą destylację:

$$(C_6H_5COO)_2Ca \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + CaCO_3$$

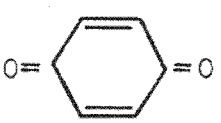
Produkt uzyskiwany tą metodą zawiera różne zanieczyszczenia.

CHINONY

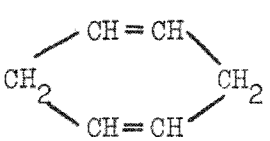
- stanowią pochodne aromatyczne, w których dwa rdzeniowe atomy wodoru, znajdujące się w położeniu orto lub para, podstawione zostały atomami tlenu. Meta-chinonów jak dotąd nie otrzymano. Początkowo Graebe (1867) wyprowadził wzór chinonów przyjmując, że tleny jedną ze swych wartościowości łączą z węglami rdzenia aromatycznego, drugą wiążą się wzajemnie, np.

Według Graebe więc chinony miały posiadać budowę nadtlenkową. Wzór nadtlenkowy znajduje częściowo swoje uzasadnienie w fakcie bardzo łatwej redukcji chinonów, w związku z czym chinony działają silnie utleniająco.

Nieco później (1873) Fittig przyjął dla chinonów wzór dwuketonowy, według którego tleny tworzą z węglami pierścienia aromatycznego grupy karbonylowe, np.



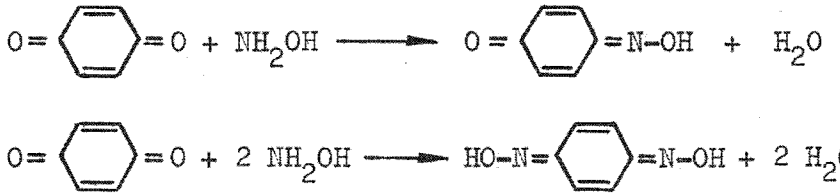
Według wzoru Fittiga więc chinony należało by traktować jako pochodne dwuwodorobenzenu



a więc jako połączenia de facto alicykliczne.

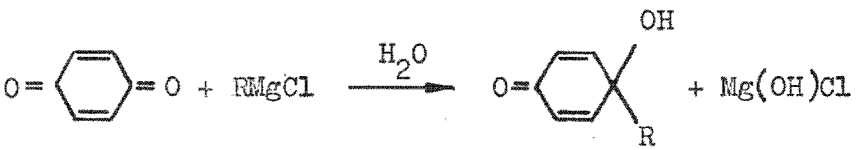
Wzór ketonowy chinonów potwierdzony jest przez specyficzne zachowanie się tych związków.

Chinony z hydroksylaminą wytwarzają oksymy i dwuoksymy, np.:



Monooksymy są związkami tautomerycznymi i zachowują się jak oksymy chinonów i jak nitrozofenole:

Chinony reagują podobnie jak ketony ze związkami Grignarda, dając pochodne zwane chinolami:



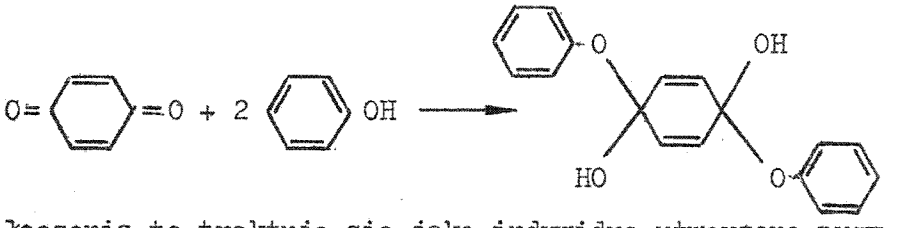
Wydajność chinolu w przypadku benzochinonu jest niewielka, ulega jednak polepszeniu w przypadku chinonów zawierających w pierścieniu boczne odgałęzienia.

Chinony są to substancje krystaliczne o żółtej barwie. Najniższe odznaczają się niemiłą wonią. Są lotne z parą wodną.

Chinony redukują się łatwo do hydrochinonów, dzięki czemu, jak wspomniano, działają utleniająco. Utleniają np. kwas siarkawy do siarkowego, z kwasu jodowodorowego wydzielają wolny jod.

Chinony mają zdolność tworzenia połączeń z szeregiem różnych substancji, jak fenole, alkohole, aminy, a nawet niektóre węglowodory.

I tak z fenolami jednofunkcyjnymi chinony tworzą fenochinony, uważane dawniej za połączenia typu półacetali:

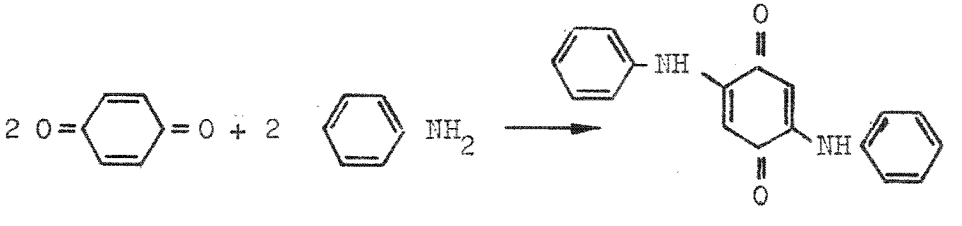


Dziś połączenia te traktuje się jako indywidua utworzone przy współudziale wartościowości pobocznych (wiązań Wernera).

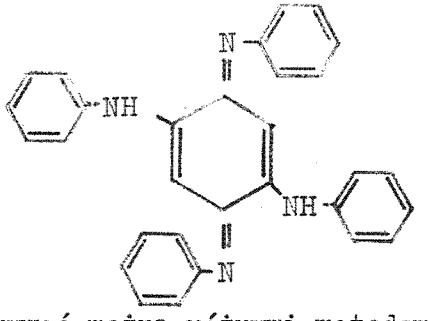
Chininy łączą się z fenolami dwufunkcyjnymi tworząc tzw. chinhydrony, ciała ciemno zabarwione (przeważnie ciemnozielone). Chinhydrony utworzone są z jednej drobiny chinonu i jednej np. hydrochinonu. Powstają one przy zetknięciu się chinonów z fenolami dwufunkcyjnymi, a także pojawiają się przejściowe przy redukcji chinonów lub podczas utleniania hydrochinonów.

Chinhydron znajduje zastosowanie w elektrochemii do sporządzania normalnych elektrod.

Przy działaniu aniliny na alkoholowy roztwór benzochinonu powstaje czarny, trudno rozpuszczalny związek, zwany anilinochinonem. Reakcji tej towarzyszy redukcja jednej drobiny chinonu do hydrochinonu:



W odpowiednich warunkach dwuanilinochinon kondensować się może w dalszym ciągu z aniliną, tworząc ciemnoczerwony związek zwany azofeniną (temp. topn. 240°C):



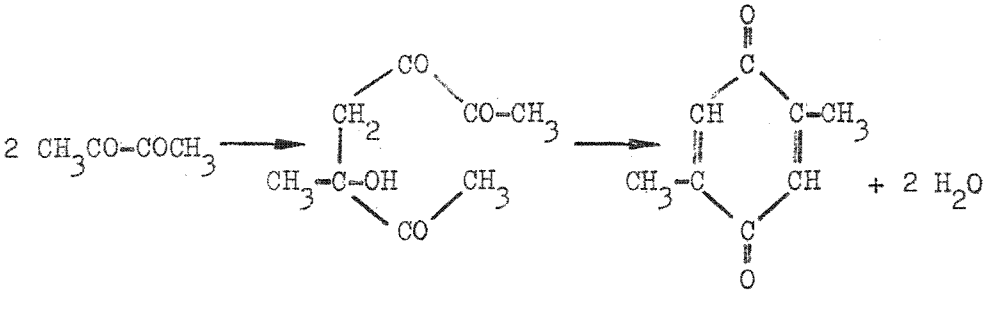
Chinony otrzymywać można różnymi metodami:

1. Z niektórych amin, przez intensywne utlenianie (np. mieszaniną chromową).

2. Z orto- lub para- dwufunkcyjnych fenoli, przez utlenianie.

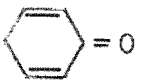
3. Z niektórych węglowodorów, przez utlenianie.

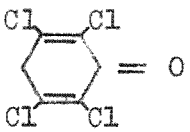
4. Na drodze różnych syntez, z dwuacetylu lub jego pochodnych, które ulegają kondensacji pod wpływem KOH, tworząc pochodne benzochinonu:

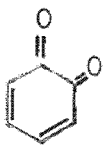


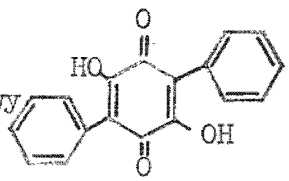
Jak widać, reakcja w początkowym stadium przypomina kondensację aldolową.

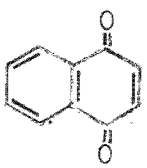
Poniżej zestawiono ważniejsze chinony:

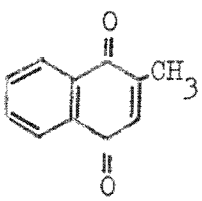
p-benzochinon  temp. topn.116°C (subl.).

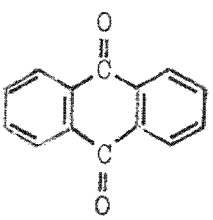
chloranil  temp. topn.290°C (subl.).

o-chinon  rozkł. 60-70°C

kwas poliporowy  (stanowiący substancję macierzystą barwników niektórych grzybów)

1,4-naftochinon  temp.topn. 128,5°C (subl.).

2-metylenonaftochinon  (syn. menadion, witamina K_3, witamina koagulująca)

antrachinon  temp. topn. 286°C (subl.)
temp. wrz. 380°C

Orto-chinony są silniej zabarwione od para-chinonów. Są jednak bezwonne i nielotne z parą wodną.

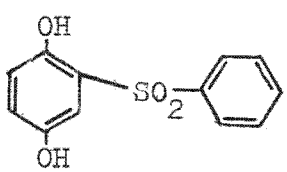
Pochodne chinonów stanowią chinoniminy, np. O= =NH wzgl. NH= =NH, powstające przy utlenianiu (np. Ag_2O) odpowiednich aminofenoli lub dwuamin.

Chinony odgrywają niekiedy ważną rolę praktyczną, np. w przemyśle barwników (antrachinon, naftochinon), w lecznictwie (menadion), w analizie chemicznej (chloranil, benzochinon).

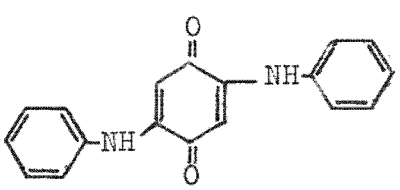
PRZYKŁADY NIEKTÓRYCH CHINONÓW

Benzochinon-1,4

- krystalizuje z wody w złocisto-żółtych kryształach. Łatwo sublimuje. Temp. topn. 116°C, d 1,28. Związek ma charakterystyczny, przykry zapach. Drażni błony śluzowe i atakuje skórę. Jest dość silnie trujący. M.in. powoduje uszkodzenie nerek. Jest lotny z parą wodną. Łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzenie. Łatwo ulega redukcji do hydrochinonu. Benzochinon tworzy produkty addycji z kwasami arylosulfinowymi:



z aniliną:



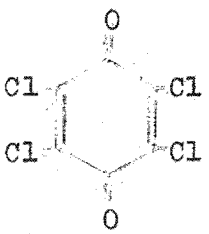
Reakcja z aniliną połączona jest z częściową redukcją benzochinonu do hydrochinonu. Benzochinon daje reakcje ketonów. Tworzy oksymy i semikarbazony. Na powietrzu, szczególnie pod wpływem światła powoli się rozkłada.

Benzochinon otrzymuje się głównie przez utlenianie aniliny: 600 cm^3 H_2O + 140 g H_2SO_4 miesza się chłodząc z dodatkiem 50g aniliny. Uzyskany roztwór siarczanu aniliny wkrapla się energicznie mieszając do mieszaniny 250 cm^3 H_2O + 120 g H_2SO_4 + + 120 g 80%-ego MnO_2. Temperatura reakcji otrzymywana być winna na poziomie 5°C. Po wprowadzeniu całej porcji siarczanu ani-

liny całość miesza się jeszcze przez 12 godzin. Następnie wytworzony benzochinon oddestylowuje się z breji poreakcyjnej z parą wodną. W odbieralniku powoli krystalizuje benzochinon, który odsącza się i zwykle zaraz używa do dalszych przemian. Utlenianie aniliny do benzochinonu przeprowadzić też można za pomocą dwuchromianów.

Benzochinon służy do produkcji chinhydronu (związek 1 mola benzochinonu i 1 mola hydrochinonu. Kryształy o temp. topn. 171°C), znajduje zastosowanie w garbarstwie i w przemyśle barwników syntetycznych.

Chloranil



- syn.: czterochlorochinon - przedstawia żółte kryształy nierozpuszczalne w wodzie, trudno rozpuszczalne w alkoholu. Temp. topn. 286°C. Chloranil ma bardzo ruchliwe dwa atomy chloru. I tak np. z aniliną daje 2,5-dwuanilino-3,6-dwuchlorochinon, który przejawia już własności barwnika kadziowego.

Chloranil reaguje z siarczkiem sodu, tiosiarczanem, KCNS, dając połączenia zawierające siarkę, które kondensowane w dalszym ciągu z różnymi związkami dają szereg wartościowych, niebieskich barwników.

Chloranil otrzymać można kilkoma metodami:

1. Chlorowodór przyłącza się do cząsteczki benzochinonu przeprowadzając go w chlorohydrochinon. Ten poddany utlenianiu daje chlorochinon. Chlorochinon znów przyłączyć może cząsteczkę chlorowodoru, dając dwuchlorohydrochinon, który utle-

niany przechodzi w dwuchlorochinon. Kontynuując w dalszym ciągu to postępowanie dojść można do chloranilu.

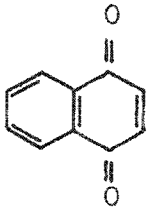
2. Z fenolu, działaniem wody królewskiej lub mieszaniny kwasu solnego i chloranu potasu.

3. Z fenolu, metodą zbliżoną do wspomnianej w p.2, podług recepty: 47 cz. fenolu lub 65 cz. orto- lub para-chlorofenolu zadaje się 1000 cz. stężonego kwasu solnego w naczyniu zaopatrzonym w mieszadło z zamknięciem hydraulicznym (H_2SO_4), chłodnicę zwrotną i rurkę sięgającą dna naczynia. Wylot chłodnicy zwrotnej łączy się z wyciągiem. Po rozpuszczeniu się fenolu, mieszając, w temp. 40°C rozpoczyna się wprowadzanie gazowego chloru. Po 4 godzinach temp. mieszaniny podwyższa się do 70°C i w dalszym ciągu przepuszcza chlor przez ok. 20 godzin. Z czasem w kolbie i chłodnicy osadzają się jasne kryształy.
Gdy chlor nie ulega już absorpcji, wprowadza się do kolby (w przeciągu 3 godzin) 300 cz. 60%-ego kwasu azotowego. Rozpoczyna się gwałtowna reakcja, która wkrótce się jednak uspokaja. Poprzednio wydzielone kryształy rozpuszczają się, a ciecz przyjmuje barwę czerwoną. Po wprowadzeniu całej ilości HNO_3 mieszaninę ogrzewa się przez dalsze 20 godzin do 85°C. Powoli wydzielają się ciężkie, żółte kryształy. Po ochłodzeniu preparat odsącza się, przemywa wodą i ok. 300 cz. alkoholu dla usunięcia czerwono zabarwionych zanieczyszczeń. Produkt suszy się w temp. 80°C. Wydajność 70-75 cz.

4. Z pięciochlorofenolu, przez ogrzewanie z dymiącym HNO_3.

Chloranil znajduje zastosowanie do wyrobu niektórych barwników oraz używany jest czasem jako łagodny środek utleniający.

1,4-Naftochinon



- przedstawia żółte igły o temp. topn. 126°C (subl. w temp. 100°C). Związek jest lotny z parą wodną. Rozpuszcza się w alkaliach, dając czerwono-brunatne roztwory. Na powietrzu utlenia się wytwarzając 2-hydroksy-1,4-naftochinon.

Naftochinon z α-naftolem tworzy czerwone połączenie addycyjne o temp. topn. 97°C. Redukcja 1,4-naftochinonu prowadzi do 1,4-dwuhydroksynaftalenu. Przez kondensację naftochinonu z butadienem lub izoprenem uzyskać można antrachinon lub jego pochodne.

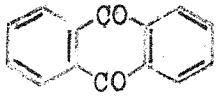
Naftochinon otrzymuje się jak niżej:

1. Z α-naftyloaminy, przez utlenienie.
2. Z 1,4-dwuaminonaftalenu, przez utlenienie.
3. Z naftalenu, przez utlenienie:

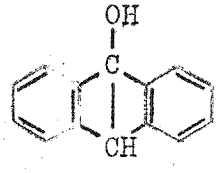
w kolbie trójszyjnej pojemności 2 l, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się roztwór 120g bezwodnika chromowego CrO_3 w 150 cm^3 80%-ego CH_3COOH. Uruchamia się mieszadło, a kolbę ochładza się w lodzie do 0°C, po czym stopniowo wkrapla się roztwór 64 g naftalenu w 600 cm^3 lodowatego kwasu octowego. Wprowadzanie roztworu naftalenu trwa 2-3 godziny. W czasie trwania reakcji temperatura układu nie powinna przekroczyć 10-15°C. Po wprowadzeniu całej porcji naftalenu mieszanie kontynuuje się przez kilkanaście godzin, w którym to czasie reakcja dobiega do końca i mieszanina osiąga temperaturę pokojową. Ciemno-zielony roztwór pozostawia się w spokoju przez ok. 3 dni, od czasu do czasu krótko pona-

wiając mieszanie. Surowy naftochinon wydziela się przez wlanie mieszaniny reakcyjnej do 6 l wody. Wytrącony żółty osad odfiltrowuje się, przemywa wodą i suszy. Produkt można oczyścić przez przekrystalizowanie z eteru naftowego. Wydajność 14-17 g (18-22% teorii).

Antrachinon



- odkryty został w r. 1840. Przedstawia żółte kryształy o temp. topn. 284,6°C, temp. wrz. 382°C, nierozpuszczalne w wodzie, trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Przez redukcję za pomocą $NaHSO_3$ antrachinon przechodzi w antrahydrochinon, rozpuszczalny w alkaliach. Antrachinon przez redukcję za pomocą cyny przechodzi w antranol:



Antranol powstaje też przez traktowanie antrachinonu (10 cz.) w roztworze stężonego kwasu siarkowego (150 cz.) sproszkowanym glinem (2,5 cz.), w temp. 30-40°C, bądź jeszcze lepiej przez redukcję 1 cz. antrachinonu za pomocą 1 cz. glukozy, w temp. 230°C (podciśn.), wobec 11 cz. 30%-ego NaOH. Antranol z mieszaniny wydziela się za pomocą kwasu. Antranol przekrystalizowany z lodowanego kwasu octowego przedstawia lekko żółtawe kryształy o temp. topn. 170°C. Antranol służy do otrzymywania benzantronu.

Antrachinon sulfonowany, zależnie od warunków daje mono-lub dwusulfo- kwasy (2,6 lub 2,7). Sulfonowanie antrachinonu w obecności soli rtęci (100 cz. antrachinonu + 1 cz. $HgSO_4$ + + 120 cz. 20%-ego oleum w temp. 150°C) daje wyłącznie α-sulfoantrachinon, bądź przy silniejszym sulfonowaniu daje mieszaninę ok. 50% 1,5-, 27% 1,8-, 5% 1,6- oraz ok. 15% 1,7-dwusulfoantrachinonu.

Przy chlorowaniu, szczególnie w obecności soli miedzi, powstaje 1-chloroantrachinon. Chlor w położeniu 1 jest labilniejszy jak w położeniu 2. α-Chloroantrachinon (temperatura topn. 162°C) otrzymać też można przez ogrzewanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną roztworu wodnego soli potasowej kwasu α-antrachinosulfonowego (40 cz. soli + 1200 cz. H_2O) z dodatkiem stężonego roztworu HCl (170 cz.) i $NaClO_3$ (40 cz.). Chloroantrachinon opada w postaci żółtego osadu, który można przekrystalizować z benzenu lub lodowatego kwasu octowego.

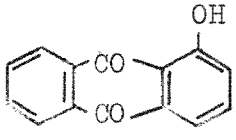
Antrachinon poddany nitrowaniu daje przede wszystkim ważny technicznie 1-nitroantrachinon, obok zresztą innych pochodnych. Nitrowanie np. wykonuje się w sposób następujący: 20,8 cz. antrachinonu rozpuszcza się w 125 cz. obj. H_2SO_4 (1,84) i ogrzewa do 50°C. Następnie mieszając dodaje się kroplami 7,6 cz. obj. HNO_3 (1,4), utrzymując temperaturę na stałym poziomie. Po wprowadzeniu całej ilości HNO_3 i ochłodzeniu, mieszaninę wlewa się do wody i wydziela trudno rozpuszczalny 1-nitroantrachinon w postaci kryształów o temp. topn. 217°C (związek można przedestylować pod próżnią 7 mm Hg w temperaturze 270°C).

Przy bardziej energicznym nitrowaniu antrachinonu powstaje mieszanina nitropochodnych, z których główny produkt stanowi 1,5 dwunitroantrachinon o temp. topn. 422°C.

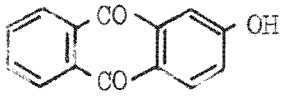
1-Nitroantrachinon (1 cz.) poddany redukcji w zawiesinie wodnej, za pomocą siarczku sodowego (2 cz.) daje ważną pochodną w postaci 1-aminoantrachinonu (temp. topn. 243°C). Redukcja w temp. 100°C ukończona być może w przeciągu 30 minut.

2-Aminoantrachinon otrzymać można przez ogrzewanie w autoklawie do 200°C przez 24 godziny 250 cz. soli sodowej 2-sulfoantrachinonu (patrz: alizaryna) ze 156 cz. MnO_2, 130 cz. H_2O i 580 cz. 25%-ego amoniaku.
2-Aminoantrachinon ma temp. topn. 302°C.

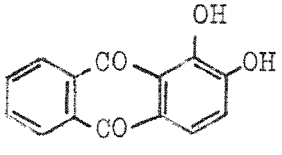
Przez stapianie alkaliczne soli antrachinonosulfokwasów, bądź na drodze reakcji Friedel-Craftsa z bezwodnika ftalowego i odnośnych fenoli (patrz niżej) uzyskać można różne hydroksypochodne antrachinonu, np.:



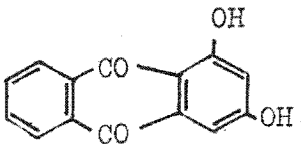
1-hydroksyantrachinon - pomarańczowe igły o temp. topn. 190°C



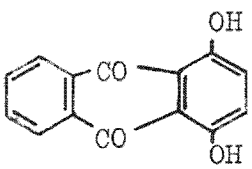
2-hydroksynatrachinon - temp. topn. 302°C



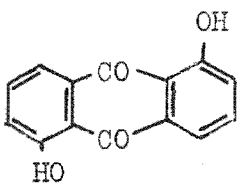
1,2-dwuhydroksyantrachinon - syn. alizaryna



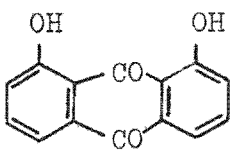
1,3-dwuhydroksyantrachinon - syn. purpuroksantyna lub ksantopurpuryna



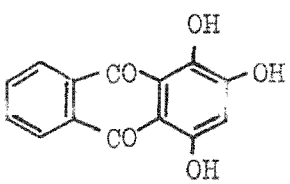
1,4-dwuhydroksyantrachinon - syn. chinizaryna. Temp. topn. 192°C



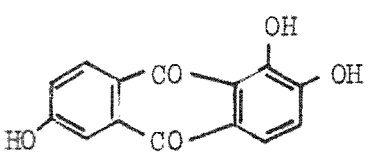
1,5-dwuhydroksyantrachinon - syn. antrarufina - żółte blaszki o temperaturze topn. 280°C



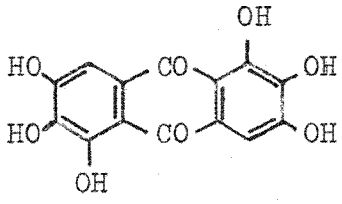
1,8-dwuhydroksynatrachinon - syn. chryzanina - czerwono-niebieskie igły o temp. topn. 193°C



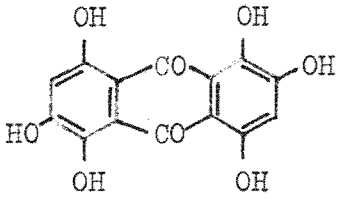
1,2,4-trójhydroksynatrachinon - syn. purpuryna - pomarańczowe igły + 1 cz. H_2O o temp. topn. 256°C (związek otrzymuje się przez utlenianie alizaryny za pomocą MnO_2 + H_2SO_4)



1,2,6-trójhydroksyantrachinon - syn. flawopurpuryna, alizaryna G - żółte igły o temp. topn. 330°C



1,2,3,5,6,7-sześciohydroksyantrachinon - syn. kwas rufigalusowy (zw. otrz. przez ogrzewanie kwasu galusowego ze stęż. H_2SO_4)



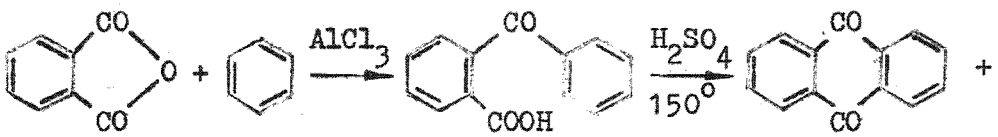
1,2,4,5,6,8-sześciohydroksyantrachinon - syn. błękit antracenowy

Antrachinon uzyskać można kilkoma metodami:

1. Z antracenu, przez utlenienie za pomocą mieszaniny chromowej:

10 cz. antracenu suspenduje się w naczyniu z mieszadłem w 200 cz. H_2O, po czym dodaje się 20 cz. $Na_2Cr_2O_7$ i całość mieszając ogrzewa do 80°C. W dalszym ciągu do roztworu w przeciągu kilku godzin wkrapla się 60 cz. 50%-ego H_2SO_4. Po wprowadzeniu kwasu siarkowego płyn ogrzewa się przez 2 godziny do wrzenia, a po ochłodzeniu wydziela wolny antrachinon. Surowy antrachinon zadaje się 2,5-krotną ilością 98%-ego H_2SO_4 i ogrzewa do 120°C. Po ok. 3 godzinach płyn ochładza się do 80°C i dodaje kroplami tyle wody, by rozcieńczyć kwas do 30%. Wówczas wydziela się antrachinon w formie łatwej do sączenia (gdy wlewać kwas do wody antrachinon wypada w postaci trudnej do odfiltrowania).

2. Z bezwodnika ftalowego i benzenu podług reakcji Friedel -Craftsa:



kwas benzoilobenzoesowy + H_2O

1 cz. bezwodnika ftalowego miesza się w temp.pokojowej z 35cz. absolutnie suchego benzenu (wielogodzinne wytrząsanie z $CaCl_2$) i 1,8 cz. bezwodnego chlorku glinu. Roztwór miesza się chroniąc od dostępu wilgoci. Częściowo wydzielać się może HCl wskutek powstawania soli glinowej kwasu benzoilobenzoesowego. Po dwóch godzinach ogrzewa się całość przez ok.9 godz.do 75°C, po czym wlewa do wody. Benzen oddestylowuje się z parą wodną. Pozostałość o żywicowatym wyglądzie, zawierającą kwas benzoilobenzoesowy odsącza się, po czym traktuje się roztworem sody lub NaOH, dokładnie miesza i odsącza po raz wtóry. Z filtratu wytrąca się kwas benzoilobenzoesowy za pomocą HCl. Wydajność kwasu ok. 95% teorii. W dalszym ciągu wysuszony kwas benzoilobenzoesowy rozpuszcza się w 5-6 cz.100%-ego H_2SO_4 i krótko ogrzewa do 150°C. Utworzony antrachinon wydziela się przez rozcieńczenie wodą.

3. Z antracenu, przez utlenienie tlenem powietrza, w zawiesinie kwasu octowego, przy użyciu azotynów jako przenośników tlenu.

4. Z antracenu, przez utlenienie za pomocą żelazicyjanków. Żelazicyjanki przy tym ulegają redukcji do żelazocyjanków, które poddaje się następnie regeneracji przez utlenianie powietrzem.

5. Z antracenu, przez utlenienie tlenem powietrza, w temp. ok. 280°C, w obecności wanadynianu srebra jako katalizatora. Metoda należy do nowoczesnych, pozwala na pracę ciągłą i uzyskiwanie bardzo dobrych wydajności.

Antrachinon znajduje duże zastosowanie do produkcji szeregu wartościowych barwników kadziowych i zaprawowych (alizaryna, indantren RS). Poza tym pochodne antrachinonu odgrywają ważną rolę w syntezie organicznej i procesach katalitycznych (np. produkcja stężonej wody utleniowej za pomocą etyloantrachinonu). Niektóre pochodne antrachinonu leczą pewne postacie raka u myszy, jak również wywierają silne działanie antyseptyczne, co pozwala przypuszczać, że odegrają jeszcze być może pewną rolę w medycynie.

HYDROKSYALDEHYDY I HYDROKSYKETONY (PRZYKŁADY)

Aldol

$CH_3CH(OH)CH_2CHO$ - syn.: aldehyd β-hydroksymasłowy - przedstawia bezbarwną, gęstą ciecz, mieszającą się z wodą i alkoholem w każdym stosunku. Temp. wrz./$_{20}$ 72-80°C, d_{15} 1,194. Aldol łatwo ulega polimeryzacji na topniejący w temp. 82°C para-aldol. Aldol już w temp. 85°C rozkłada się z wydzieleniem wody i wytworzeniem aldehydu krotonowego:

$$CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{85^\circ C} CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$$

Aldol poddany uwodornieniu daje glikol butylenowy.

Aldol powstaje przez polimeryzację dwóch cząsteczek aldehydu octowego, która zachodzi pod wpływem rozcieńczonych alkaliów (1-5%-owych) w temperaturze poniżej 20°C:

$$2\ CH_3CHO \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 26{,}4 \text{ kcal}$$

Aldolizacja jest reakcją egzotermiczną i układ należy chłodzić, by powstrzymać parowanie aldehydu octowego oraz by zapobiec procesowi żywiczenia, który zachodzi pod wpływem alkaliów w temperaturze nieco podwyższonej. Aldolizację wywołuje się zazwyczaj za pomocą NaOH, K_2CO_3 lub też, jak niektórzy polecają, za pomocą CaC_2.

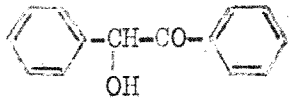
Proces kondensacji aldolowej nie zachodzi do końca, ale właściwie ustaje, gdy 2/3 aldehydu octowego ulegnie przereagowaniu. Przypuszcza się, że nie chodzi tu o stan równowagi, ale o powstawanie nietrwałych połączeń pomiędzy aldehydem octowym i utworzonym aldolem. W tym momencie reakcję aldolizacji należy przerwać. Dalsze jej kontynuowanie prowadzić może do obniżenia wydajności wskutek tworzenia się produktów ubocznych, wyżej skondensowanych.

A oto przepis na otrzymywanie aldolu: 132 g aldehydu octowego umieszcza się w kolbie trójszyjnej, wyposażonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr, po czym chłodząc zewnętrznie lodem, wkrapla się stopniowo, przez okres 4-5 godzin 80 m^3 2%-ego roztworu NaOH, uważając by temperatura utrzymywała się stale na poziomie 10-15°C. Następnie surowy roztwór aldolu zobojętnia się ostrożnie za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego, po czym poddaje destylacji pod możliwie wysoką próżnią dla uniknięcia dehydratacji produktu.

Aldol w skali technicznej produkuje się w sposób ciągły, w systemie chłodzonych rur.

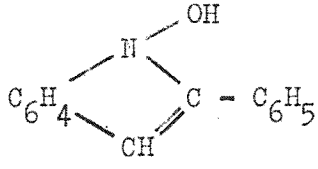
Aldol znajduje zastosowanie do produkcji 1,3-butanodiolu, aldehydu krotonowego i in. Produkty kondensacji aldolu z naftyloaminą lub dwufenyloguanidyną stosowane były jako przyspieszacze wulkanizacyjne.

Benzoina



- syn.: α-hydroksy-β-oksodwubenzyl występować może w trzech odmianach stereoizomerycznych, jako prawoskrętna, lewoskrętna i obojętna. Związek obojętny topn. 137°C, temp. wrz. 342°C, temp. wrz./$_{12}$ 194°C. Benzoina jest w wodzie zimnej prawie nierozpuszczalna, słabo rozpuszcza się w wodzie gorącej. Lepiej rozpuszcza się w gorącym alkoholu, dobrze w acetonie.

Benzoina w roztworze alkoholowym pod wpływem hydroksyloaminy tworzy oksym (topn. 164°C). Oksym ten pod wpływem stężonego kwasu siarkowego przechodzi w 1-hydroksy-2-fenyloindol

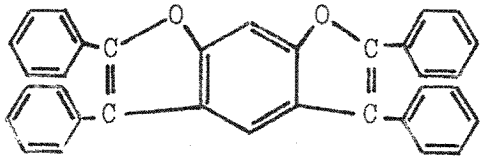


Oksym benzoiny pod wpływem stężonego kwasu solnego ulega rozkładowi z odtworzeniem benzoiny.

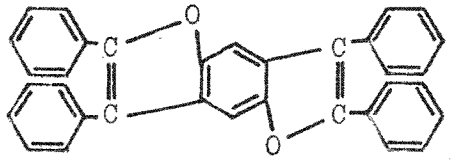
Benzoina przy dłuższym ogrzewaniu w pobliżu temperatury wrzenia ulega rozkładowi, dając mieszaninę różnych substancji (CO, CO_2, dwufenylometan, benzil, woda i in.).

Działaniem chloru na stopioną benzoinę lub działaniem bromu na roztwór benzoiny w lodowatym kwasie octowym uzyskać można benzil. Benzil powstaje też przy ogrzewaniu benzoiny ze stężonym HNO_3. Benzil tworzy się również przy ogrzewaniu benzoiny z 5%-owym kwasem solnym, pod ciśnieniem, w wyższych temperaturach. Ubocznie powstają pewne ilości czterofenylofuranu. Na działanie alkaliów benzoina jest dość odporna.

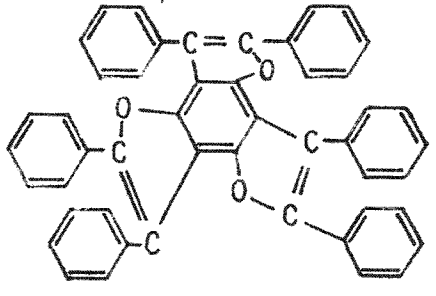
Benzoina już na zimno redukuje odczynnik Fehlinga. Przy ogrzewaniu benzoiny z odpowiednią ilością rezorcyny i 73%-owym H_2SO_4 do 160°C tworzy się czterofenylobenzodwufuran:



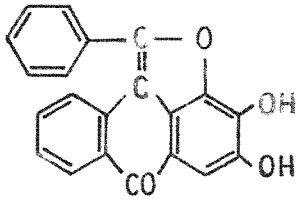
Przy ogrzewaniu benzoiny z hydrochinonem otrzymuje się izomer tego związku:



Przy ogrzewaniu trzech moli benzoiny z 1 molem floroglucyny do 150°C, wobec 73%-ego H_2SO_4 powstaje sześciofenylobenzotrójfuran:



Benzoina przy kondensacji z kwasem galusowym, wobec stężonego H_2SO_4, w temp. 0-5°C, tworzy żółcień benzoinową:



Benzoinę uzyskuje się na drodze addycji dwóch drobin aldehydu benzoesowego, zachodzącej pod wpływem małych ilości KCN

$$2\ C_6H_5CHO \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$$

20 g aldehydu benzoesowego ogrzewa się przez 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną z dodatkiem 4 g KCN, rozpuszczonego w 80 g 50%-ego alkoholu etylowego. Po ochłodzeniu wydzieloną benzoinę odsącza się, zaś filtrat ponownie ogrzewa się w KCN, po czym powtórnie odsącza się resztę wydzielonego związku. Surowy produkt przekrystalizowuje się z alkoholu. Benzoina znajduje zastosowanie do różnych syntez. Octan benzoiny topn. 83°C.

WĘGLOWODANY

- Syn. cukry, sacharydy - stanowią wielką grupę związków, których najniższe i najprostsze człony należą w zasadzie do połączeń pięcio- i sześcio funkcyjnych, tj. zawierają w drobinie pięć lub sześć grup charakterystycznych.

W skład węglowodanów wchodzi węgiel, tlen i wodór. Nazwa węglowodanów pochodzi stąd, że stosunek wodoru do tlenu w cząsteczkach cukrów wynosi 2:1, a więc jest taki sam jak w wodzie. Dlatego wyprowadzić można ogólny wzór dla sacharydów, traktując je jako hydraty węgla $C_n(H_2O)_n$.

Jak się jednak z czasem przekonano, istnieje szereg związków, które muszą być zaliczone do węglowodanów z uwagi na swe własności chemiczne, choć ich skład różni się od podanego wyżej wzoru statystycznego (np. metylopentozy jak ramnoza, metyloheksozy).

Fizyczne własności węglowodanów są bardzo zróżnicowane. Ich wartość opałowa jest mniej więcej jednakowa i wynosi ok. 4000 kcal/kg.

Ciała cukrowe odpowiadające ogólnemu wzorowi $C_5H_{10}O_5$ lub $C_6H_{12}O_6$ noszą nazwę jednocukrów, monosacharydów lub monoz, wyższe zaś, stanowiące produkty kondensacji monosacharydów i odpowiadające formule $(C_nH_{2n-2}O_{n-1})_x$ nazwano wielocukrami, polisacharydami lub poliozami.

Monocukry zawierają w drobinie kilka grup alkoholowych oraz jedną grupę o funkcji aldehydowej lub ketonowej. Stąd cukry

proste o charakterze alkoholo-aldehydów nazwano aldozami, o charakterze alkoholoketonów ketozami.

Ponieważ niższe alkoholoaldehydy, jak tetrozy, triozy (aldehyd glicerynowy, dwuoksyaceton), a nawet biozy (aldehyd glikolowy) mają własności zbliżone do pentoz i heksoz, przeto można je w najogólniejszym sensie zaliczyć również do węglowodanów. Podobnie do cukrów zalicza się sztucznie otrzymane heptozy, oktozy i nonozy. Najważniejsze jednak praktycznie są pentozy i heksozy oraz produkty ich kondensacji.

Sztuczne przeprowadzenie kondensacji monosacharydów na polisacharydy jest bardzo trudne, a w większości wypadków niewykonalne. Hydroliza natomiast polisacharydów daje się przeprowadzić stosunkowo łatwo pod wpływem rozcieńczonych kwasów lub na drodze enzymatycznej, np.:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + x\ H_2O \longrightarrow x\ C_6H_{12}O_6$$

Z uwagi na łatwość z jaką zachodzi hydroliza polisacharydów przypuszcza się, że w drobinach polisacharydów cząsteczki pentoz i heksoz połączone są z sobą za pośrednictwem mostków tlenowych. Polisacharydy tedy uważać można za etery monosacharydów.

M o n o s a c h a r y d y - dzięki swym grupom charakterystycznym przejawiają własności alkoholi oraz aldehydów względnie ketonów. Aldozy i ketozy uważać można za polimery formaldehydu $(CH_2O)_x$. Przypuszczalnie to nie jest czysto formalne, gdyż supozycja ta potwierdzona została przez doświadczenie. Aldehyd mrówkowy w zwykłej temperaturze polimeryzuje powoli pod wpływem mleka wapiennego, dając mieszaninę różnych cukrów, zwa-

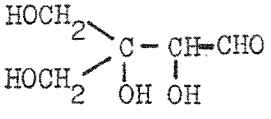
ną formozą. Fakt ten stanowi też częściowe potwierdzenie pochodzącej jeszcze z r. 1860 teorii Berthelota, dotyczącej powstawania węglowodanów w roślinach, na drodze asymilacji CO_2 z powietrza, prowadzącej do aldehydu mrówkowego, który może następnie pod wpływem różnych czynników polimeryzować (choć samego HCHO w roślinach nie znaleziono):

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow HCHO + O_2$$

$$6\ HCHO \longrightarrow C_6H_{12}O_6 \qquad x\ C_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_x + x\ H_2O$$

Węglowodany zawierają po kilka węgli asymetrycznych, dzięki czemu występują w wielu odmianach stereoizomerycznych i wykazują aktywność optyczną. Np. aldoheksoza $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ ma cztery węgle asymetryczne, dzięki czemu występować może w 16 odmianach. Dzięki zjawisku tautomerii ilość odmian może być jeszcze większa.

Monosacharydy mają normalne łańcuchy węglowe, z nadzwyczaj tylko rzadkimi wyjątkami. I tak np. pentoza zwana apiozą ma łańcuch węglowy rozgałęziony:



Monosacharydy bardzo łatwo rozpuszczają się w wodzie, trudno rozpuszczają się w alkoholu, wcale w eterze. Ich roztwory dają odczyn obojętny. Monosacharydy w większości mają smak słodki, choć znane są też monosacharydy smaku pozbawione, bądź też posiadające nawet smak gorzki. Monosacharydy przy ogrzewaniu brunatnieją, a następnie ulegają zwęgleniu.

Monosacharydy pochodzenia naturalnego są optycznie czynne, tj. w roztworach skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego,

przechodzącego przez te roztwory. Właściwość ta jest bardzo ważna i na niej opiera się często ilościowe oznaczanie różnych cukrów. Oznaczenia takie wykonuje się w przyrządach zwanych polarymetrami.

Często w świeżo sporządzonym roztworze danego cukru skręcalność tego roztworu nie jest stała, ale powoli zmienia się, by po pewnym czasie dopiero (po ok. 24 godzinach) ustalić się. Zjawisko to nazwano mutarotacją. Wywołane ono jest obecnością w roztworze dwóch podobnych odmian ciała optycznie czynnego, których skręcalność jest różna, a które to ciała w roztworze mogą w siebie wzajemnie przechodzić, aż do ustalenia się równowagi.

Pod względem chemicznym cukry charakteryzują się wybitnymi własnościami redukcyjnymi. I tak np. z amoniakalnego rozczynu soli srebra wytrącają srebro metaliczne (w postaci lustra), redukują płyn Fehlinga etc. Płyn Fehlinga stosowany bywa do ilościowego oznaczania wielu cukrów. Cukry działając redukująco same utleniają się. Podczas łagodnego utlenienia aldoz (np. wodą bromową) powstają hydroksykwasy pentonowe lub heksonowe, np. z glukozy uzyskać można kwas glukonowy

$$CH_2OH(CHOH)_4COOH$$

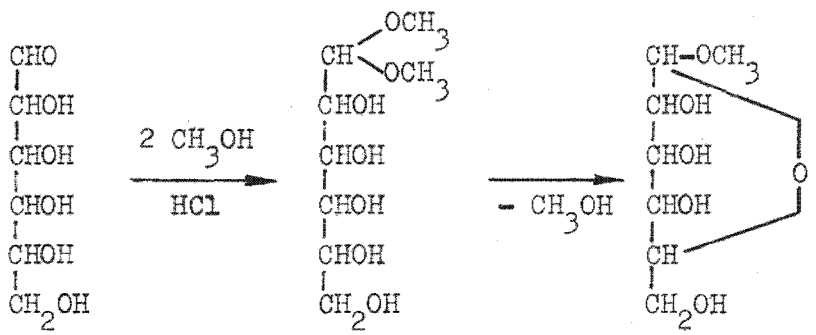
przy silniejszym zaś utlenianiu (np. kwasem azotowym) powstają kwasy dwukarboksylowe, np. kwas cukrowy $HOOC(CHOH)_4COOH$.

Aldozy i ketozy poddane łagodnej redukcji, np. za pomocą amalgamatu sodowego dają odnośne alkohole pięcio- lub sześcio funkcyjne (pentyty wzgl. heksyty).

Cukry dzięki posiadaniu grup alkoholowych tworzyć mogą z kwasami estry. I tak np. znane są produkty acetylowania cukrów (np. mono-, dwu- a nawet pięcioacetyloglukoza), otrzymy-

wane działaniem bezwodnika octowego w obecności bezwodnego octanu sodowego. Znane są też produkty benzoilowania cukrów. Cukry w niskiej temperaturze ($0^{\circ}C$) tworzą z kwasem azotowym azotany etc.

Monosacharydy w obecności suchego HCl reagują z alkoholami z wytworzeniem pentozydów lub heksozydów. Z tych najlepiej poznane są glukozydy. Związki te powstają poprzez stadium acetalu, z którego następnie przez odszczepienie cząsteczki alkoholu powstają glukozydy, uważane za wewnętrzne bezwodniki:



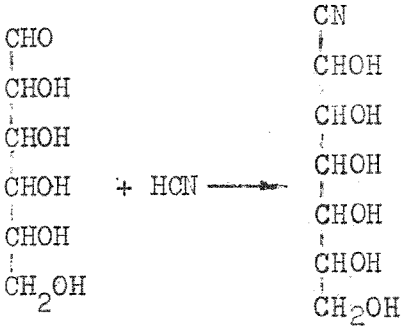
Glukozydy nie mają własności redukujących. Glukozydy pozwalają się w dalszym ciągu eteryfikować, np. pod wpływem jodku metylu w obecności Ag_2O, albo za pomocą siarczanu dwumetylowego w obecności alkaliów. Wiele różnych glukozydów występują w przyrodzie. Niektóre z nich mają duże znaczenie praktyczne, np. w lecznictwie, w przemyśle garbarskim etc.

Pod wpływem stężonych alkaliów roztwory monosacharydów barwią się na kolor żółto-brunatny, dając mieszaninę różnych ciał żywicznych, kwasów i różnych produktów rozkładu.

Pod wpływem rozcieńczonych zasad następuje wzajemne przekształcanie się aldoz (np. d-glukoza tworzy d-mannozę i d-fruktozę, które to cukry są tzw. epimerami, różniącymi się od siebie tylko konfiguracją węgla α).

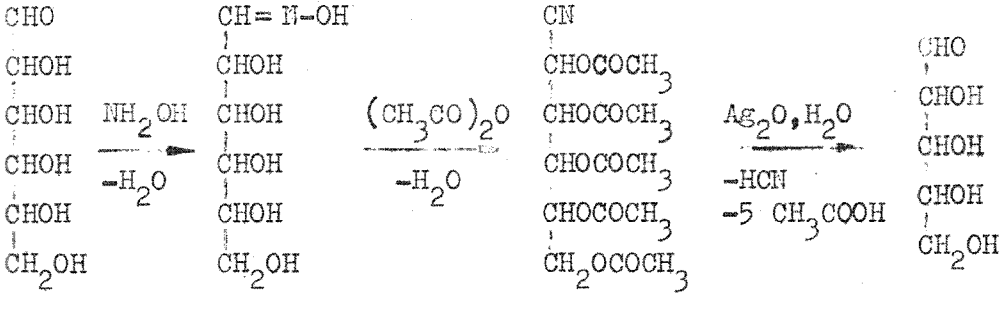
Sacharydy łączą się z różnymi tlenkami metalicznymi (CaO, SrO, BaO, CuO, PbO) tworząc tzw. cukrzany czyli sacharaty. Cukrzany pod wpływem kwasów odtwarzają wolny cukier.

Monosacharydy przyłączają cząsteczki cyjanowodoru przechodząc w cyjanohydryny:



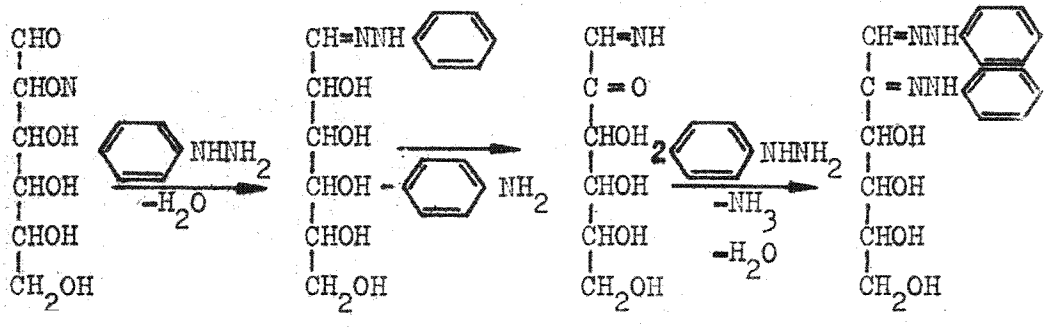
Hydroliza otrzymanej cyjanohydryny prowadzi do odpowiedniego alkoholokwasu karboksylowego, który na drodze redukcji pod postacią laktonu daje aldozę bogatszą o jeden atom węgla niż monosacharyd wyjściowy. Stwarza to możliwość syntezy różnych monosacharydów.

Aldozy i ketozy wytwarzają z hydroksyloaminą krystaliczne oksymy. Aldoksymy przy ogrzewaniu z bezwodnikiem octowym ulegają dehydratacji przechodząc w cyjanohydryny, które z kolei pod wpływem amoniakalnego roztworu $AgNO_3$ odszczepiają cząsteczkę HCN. W sposób ten otrzymać można aldozę uboższą o jeden atom węgla niż cukier wyjściowy:



Opisana reakcja nosi nazwę reakcji degradacji cukru metodą Wohla.

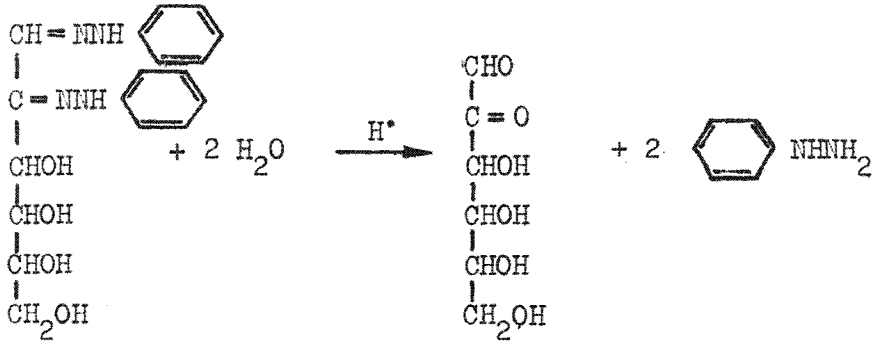
Jedną z najbardziej charakterystycznych reakcji cukrów jest ich zachowanie się wobec fenylohydrazyny. Cukry pod wpływem fenylohydrazyny tworzą najpierw fenylohydrazony, a następnie wskutek wewnątrzcząsteczkowych przemian reakcja biegnie dalej z przyłączeniem nowych drobin fenylohydrazyny i utworzeniem tzw. osazonu:



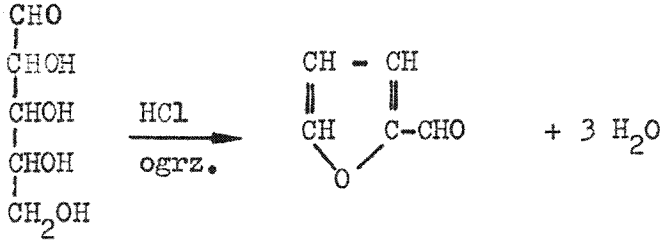
Podobnie reagują ketozy. Z odpowiedniej więc aldozy i ketozy otrzymać można ten sam osazon.

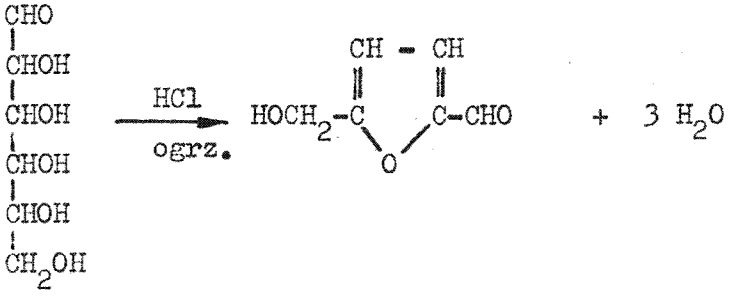
Osazony są zabarwione żółto. W wodzie rozpuszczają się trudno, przy czym odznaczają się dużą zdolnością do krystalizacji. Dzięki tym cechom osazony znalazły zastosowanie do separacji i identyfikacji cukrów.

Przy ogrzewaniu osazonów ze stężonym kwasem solnym grupy fenylohydrazynowe odszczepiają się, a w miejsce ich wchodzą dwa atomy tlenu. Powstają więc ketoaldozy, zwane osonami:



Pentozy i heksozy ogrzewane z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi ulegają odwodnieniu. Z pentoz powstaje furfurol, z heksoz hydroksymetylofurfurol:

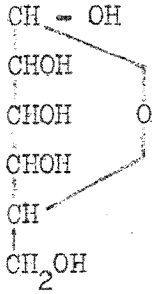




Ogrzewanie cukrów z bardziej stężonymi kwasami mineralnymi powoduje ich rozkład na różne kwasy organiczne, CO_2 i in.

Dotychczas przytoczone wzory aldehydowe i ketonowe cukrów prostych budzą w pewnych wypadkach zastrzeżenia, jak np. utrata zdolności redukcyjnych przy zacetylowaniu lub zbenzoilowaniu wszystkich grup alkoholowych cukru, brak zdolności utle-

niania się cukru, trudność reagowania z $NaHSO_3$ itp. Nasunęło to przypuszczenie, że aldozy nie mają wolnej grupy aldehydowej, lecz dysponują tylko grupami wodorotlenowymi, z których jedna ma własności redukcyjne. W związku z powyższym szereg badaczy (Fittig, Tollens, Skraup) wysunęło dla aldoz tzw.wzór bezwodnikowy, bez grupy aldehydowej, np.:



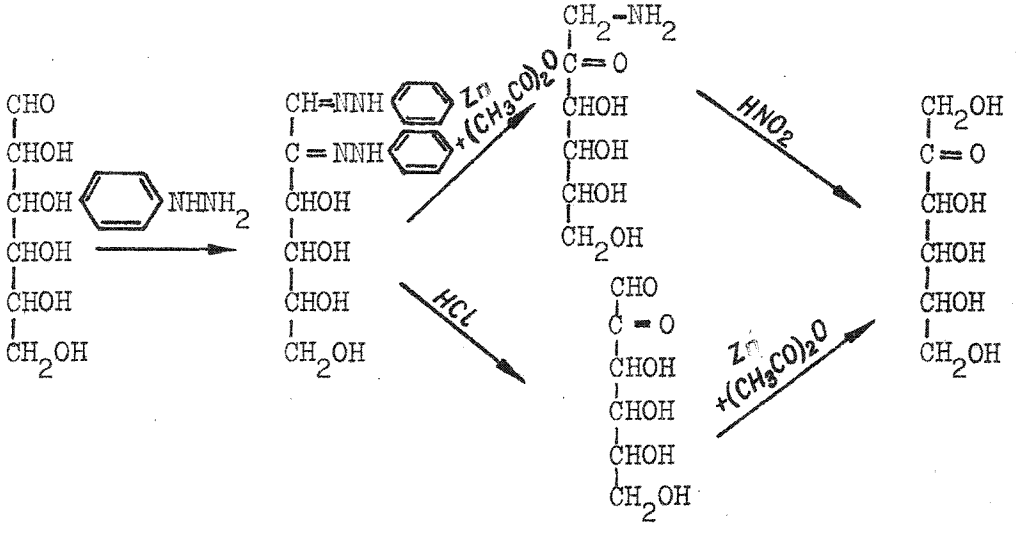
Wzór ten tłumaczy też łatwość tworzenia heterocyklicznych pierścieni przez cukry przy ich rozkładzie. U niektórych cukrów we wzorze bezwodnikowym występuje pięcioczłonowy pierścień czterowodorofuranu (np. u fruktozy i innych ketoz), u innych sześcioczłonowy pierścień czterowodoropiranu (glukoza i in.).

W cząsteczkach heksoz we wzorze bezwodnikowym istnieje pięć wodorotlenów o różnych funkcjach. Jeden z nich, a mianowicie ten, który związany jest z węglem łączącym się z bezwodnikowym atomem tlenu, ma specjalne własności redukcyjne. Pozostałe grupy wodorotlenowe odgrywają rolę grup alkoholowych. Czynny wodorotlen bierze udział w tworzeniu się glukozydów, a także polisacharydów.

Tworzenie się jednak osazonów przemawia raczej za wzorami karbonylowymi. Niektórzy badacze nie wykluczają tu zjawiska tautomerii.

Wykorzystując podobieństwo aldoz i ketoz można je wzajemnie w siebie przeprowadzać. Przemiana aldozy w ketozę odbywa

się poprzez osazon, który ogrzewany ze stężonym kwasem solnym przechodzi w oson, a ten poddany redukcji przy użyciu pyłu cynkowego i kwasu octowego przekształca się w ketozę. Według innej metody osazon poddany redukcji pyłem cynkowym i CH_3COOH daje osaminę, która pod wpływem kwasu azotawego przechodzi w ketozę:

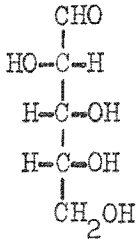


Proces przemiany ketozy w aldozę jest nieco trudniejszy.

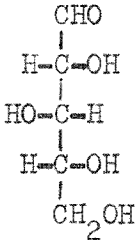
P e n t o z y - łatwo pozwalają się wykryć, gdyż jak wspomniano, ogrzewane z rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym tworzą furfurol (reakcji tej ulegają znacznie łatwiej jak heksozy). Furfurol daje szereg reakcji charakterystycznych, np. barwi się pod wpływem roztworu octanu aniliny na czerwono, pod wpływem floroglucyny i kwasu solnego daje ciemnozielony osad i in.

Pentozy nie ulegają fermentacji. Ponieważ w cząsteczkach pentoz znajdują się trzy węgle asymetryczne, przeto istnieć mogą cztery pary antypodów. Wszystkie one zostały poznane i

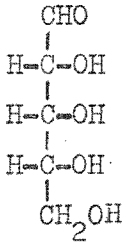
zbadane. Są to: d i l arabinoza, d i l ksyloza, d i l ryboza oraz d i l liksoza:



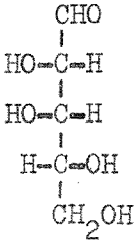
d. arabinoza



d. ksyloza



d. ryboza

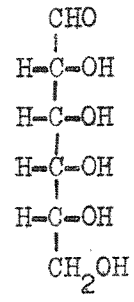


d. liksoza

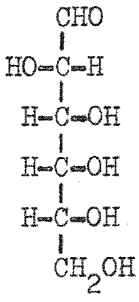
Spośród pentoz znana jest jeszcze ramnoza $C_6H_{12}O_5$, która należy do metylopentoz i otrzymana być może z różnych naturalnych glukozydów (np. kwercytyna) na drodze hydrolizy. Do rzadkich metylopentoz należy też fukoza, którą otrzymać można z pewnych morskich wodorostów.

H e k s o z y - różnią się od pentoz przede wszystkim zdolnością ulegania wszelkiego rodzaju fermentacjom, jak fermentacja alkoholowa (pod wpływem drożdży), fermentacja butanolowa (pod wpływem np. drobnoustroju Clostridium acetobutylicum), masłowa (pod wpływem bacillus butylicus) mlekowa, śluzowa itp.

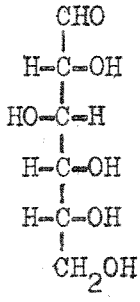
U heksoz cztery asymetryczne atomy węgla warunkują istnienie 16 stereoizomerów, tj. 8 par prawo- i lewoskrętnych cukrów. Wszystkie te cukry otrzymano nawet na drodze syntetycznej. Są to (aldoheksozy):



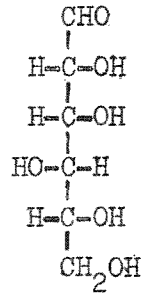
d. alloza



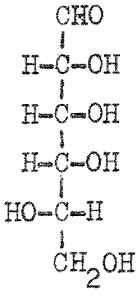
d. altroza



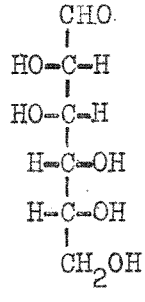
d. glukoza



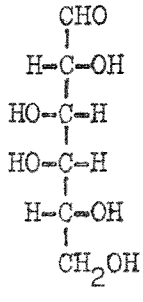
d. guloza



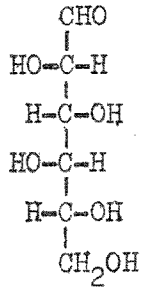
d. taloza



d. mannoza



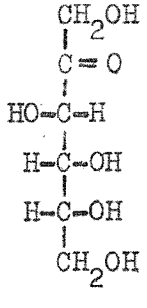
d. galaktoza



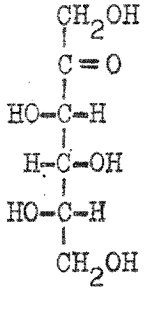
d. idoza

Spośród aldoheksoz w przyrodzie występują tylko: d. glukoza, d. mannoza i d. galaktoza. Pozostałe otrzymane zostały sztucznie i mają znaczenie tylko naukowe.

Z ketoheksoz wymienić należy fruktozę (tzw. cukier owocowy) i sorbozę:

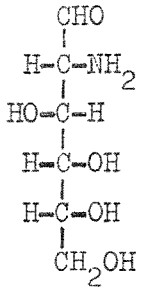


d. fruktoza



d. sorboza

Z ważniejszych pochodnych cukrów prostych na uwagę zasługuje pochodna azotowa zwana chitozaminą, która powstaje przy rozkładzie chityny:



chitozamina

Wielkie zasługi na polu badania i syntezy cukrów (i białek) położył chemik niemiecki Emil Fischer, który w r.1902 otrzymał nagrodę Nobla.

W i e l o c u k r y - dzielą się na polisacharydy niższe, zwane inaczej polisacharydami podobnymi do cukrów i polisacharydy wyższe, do cukrów niepodobne. Polisacharydy składają się z kilku lub większej ilości cząsteczek monosacharydów. Polisacharydy można poddać hydrolizie, przy czym rozkładają się one na cukry proste, z których są zbudowane.Hydroliza polisacharydów wykonana być może za pomocą rozcieńczonych kwasów mineralnych lub przy współudziale enzymów (diastaza występująca w słodzie, emulsyna występująca w gorzkich migdałach, maltaza występująca w drożdżach, laktaza i in.).Nie wszystkie jednak z wymienionych enzymów wywołują hydrolizę wszystkich polisacharydów.

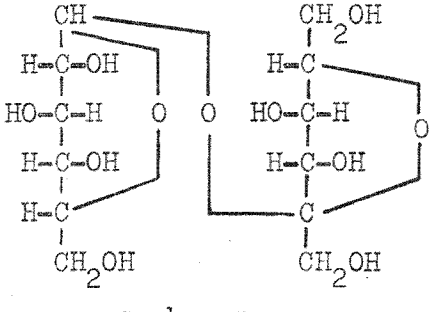
Niższe polisacharydy zachowują jeszcze własności monosacharydów. Są słodkie, krystaliczne i rozpuszczalne w wodzie.Polisacharydy wyższe nie mają w ogóle smaku i są w wodzie trudno

lub wcale nierozpuszczalne. Polisacharydy złożone z dwóch cząsteczek heksozowych i odpowiadające wzorowi $C_{12}H_{22}O_{11}$ nazwano heksobiozami, składające się z trzech cząsteczek heksozowych i odpowiadające formule $C_{18}H_{32}O_{16}$ zwano heksotriozami etc. Niektóre dwusacharydy redukują płyn Fehlinga i reagują z fenylohydrazyną, inne nie. Tłumaczy się to w ten sposób, że w niektórych dwusacharydach czynny wodorotlen (wzór bezwodnikowy) jednej cząsteczki składowej łączy się z wodorotlenem alkoholowym drugiej heksozy, tak że grupa redukcyjna drugiej heksozy pozostaje wolna. W innych przypadkach dwusacharyd powstawać może w wyniku kondensacji wodorotlenów redukcyjnych i wówczas zostaje zatracona zdolność redukowania płynu Fehlinga i reagowania z fenylohydrazyną.

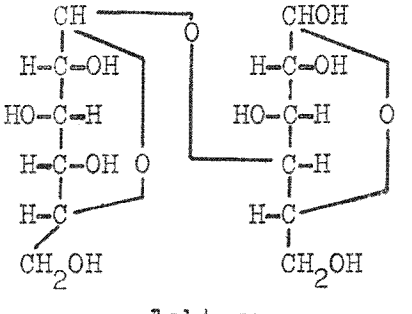
Heksobiozy mają osiem grup wodorotlenowych, z których jedna może (ale nie musi) posiadać własności redukcyjne.

D w u s a c h a r y d y

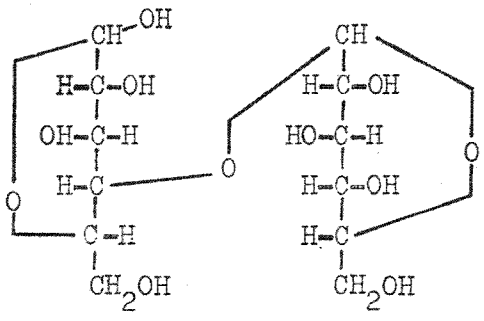
Do najważniejszych dwusacharydów należą: sacharoza (cukier trzcinowy), laktoza (cukier mleczny), maltoza (cukier słodowy), izomaltoza, cellobioza. Z innych wymienić należy trehalozę (tzw. mikoza), występującą w niektórych grzybach, melibiozę, gencjobiozę. Oto wzory ważniejszych dwusacharydów:



sacharoza



laktoza



maltoza

Jak wynika z przytoczonych formuł, sacharoza występująca obficie w soku trzciny cukrowej i soku buraków cukrowych nie ma własności redukcyjnych i zdolności reagowania z fenylohydrazyną. Sacharoza przy hydrolizie daje równocząsteczkową mieszaninę glukozy i fruktozy. Laktoza ma wolną grupę redukcyjną. Przy hydrolizie rozpada się na cząsteczkę glukozy i galaktozy. Maltoza, powstająca ze skrobii działaniem enzymu diastazy, przy dalszej hydrolizie rozpada się na dwie cząstki glukozy. Cellobioza, pochodząca z hydrolizy celulozy (hydroliza z użyciem bezwodnika octowego i stężonego kwasu siarkowego, tzw. acetoliza i następnie wtórna hydroliza alkoholowym roztworem NaOH ośmioacetylocellobiozy), poddana dalszej hydrolizie rozpada się, dając dwie cząstki glukozy. Cellobioza ma własności redukcyjne. Fermentacji nie ulega.

Izomaltoza jest jedynym dwucukrem otrzymanym syntetycznie. Powstaje na drodze tzw. rewersji z glukozy, w wyniku dłuższego działania na glukozę stężonym kwasem solnym w temp. ok. 10°C. Izomaltoza jest słodka, topi się w temp. ok. 150°C. Jest prawoskrętna. Fermentacji nie ulega. Z fenylohydrazyną daje osazon.

T r ó j s a c h a r y d y

Do trójsacharydów należy np. melitrioza, zwana też rafinozą $C_{18}H_{32}O_{16}$. Melitrioza przy hydrolizie rozkłada się najpierw na fruktozę i dwucukier melibiozę. Melibioza przy dalszej hydrolizie daje mieszaninę glukozy i galaktozy. Melitrioza występuje w małych ilościach w jęczmieniu i burakach. Jest silnie prawoskrętna, silniej jak sacharoza. Nie ma własności redukcyjnych i nie reaguje z fenylohydrazyną.

Z innych trójsacharydów wspomnieć należy o gencjanozie, występującej w korzeniach goryczki (Gentiana lutea). Gencjanoza jest prawoskrętna. Nie ma własności redukcyjnych. Przy hydrolizie daje fruktozę i dwusacharyd gencjobiozę. Gencjobioza przy dalszej hydrolizie rozpada się na glukozę.

Z c z t e r o s a c h a r y d ó w znana jest tylko stachioza $C_{24}H_{42}O_{21}$ występująca w bulwach Stachys tubifera i niektórych nasionach. Stachioza przy hydrolizie kwasowej rozpada się dając dwie cząsteczki galaktozy, jedną glukozy i jedną fruktozy. Stachioza nie ma własności redukcyjnych.

Jako przykład p i ę c i o s a c h a r y d u podaje się werbaskozę $C_{30}H_{50}O_{25}$ występującą w korzeniach dziewanny (Verbascum thapsus). Werbaskoza składa się z trzech cząsteczek galaktozy, cząsteczki glukozy i cząsteczki fruktozy. Werbaskoza nie działa również redukująco.

P o l i s a c h a r y d y w y ż s z e

- stanowią skrytokrystaliczne ciała, trudno lub wcale w wodzie nierozpuszczalne, pozbawione smaku. Są bardzo w przyrodzie rozpowszechnione, zarówno w świecie roślin jak i zwierząt.

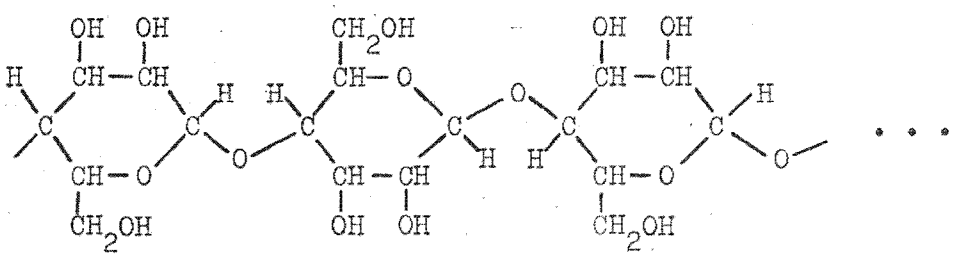
Niektóre polisacharydy wyższe, jakkolwiek nie krystalizują w normalny sposób, to jednak w odpowiednich warunkach wydzielać się mogą w postaci tzw. sferokryształów (skrobia, inulina). Wszystkie polisacharydy wyższe są związkami o dużym ciężarze cząsteczkowym. Polisacharydy tworzyć mogą estry (np. nitroceluloza, nitroskrobia, trójoctan celulozy), co świadczy o egzystencji w cząsteczkach polisachyrydów wolnych grup alkoholowych.

Polisacharydy odgrywają doniosłą rolę w przyrodzie ożywionej, jak również stanowią dziś ważne surowce chemiczne.

Do najważniejszych polisacharydów wyższych należą następujące: skrobia $(C_6H_{10}O_5)_x$ - stanowiąca produkt asymilacji dwutlenku węgla u roślin i odgrywająca w roślinach rolę materiału zapasowego. Przy hydrolizie za pomocą enzymów daje maltozę, za pomocą kwasów glukozę.

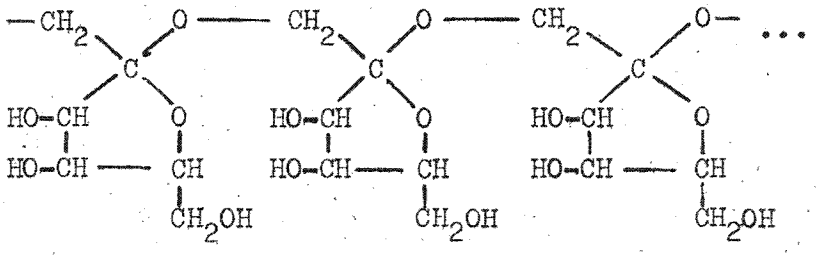
Dekstryny - stanowią pierwsze wytwory hydrolizy skrobii. Hydrolizowane w dalszym ciągu dają glukozę.

Celuloza - syn. błonnik - $(C_6H_{10}O_5)_x$



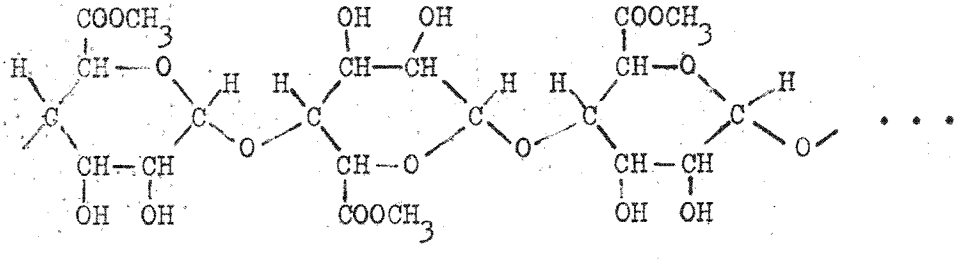
- stanowi główny składnik roślinnych błon komórkowych, dzięki czemu występuje we wszystkich roślinach. Ma bardzo duży ciężar cząsteczkowy. Hydrolizowana na gorąco za pomocą rozcieńczonych kwasów mineralnych daje glukozę. Najczystsze postacie celulozy, to bawełna, wata, bibuła.

Inulina - stanowi polisacharyd rozpuszczalny w gorącej wodzie. Występuje w niektórych roślinach, jak cykoria, georginie. Przy hydrolizie za pomocą gorących, rozcieńczonych kwasów przechodzi we fruktozę. Dla inuliny wyprowadzono wzór:



Glikogen - jest to tzw. zwierzęca skrobia. Stanowi węglowodan gromadzący się w wątrobie zwierząt. Występuje też w tkance mięśniowej. Stanowi materiał zapasowy, rozpadający się w czasie pracy mięśni poprzez różne stadia przejściowe do kwasu mlekowego. Glikogen względnie dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie. Glikogen w czasie hydrolizy kwasowej daje glukozę.

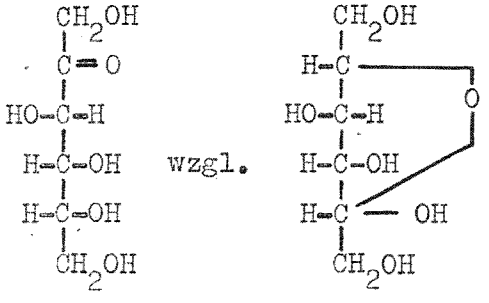
Związki pektynowe są rozpowszechnione w świecie roślinnym. Występują w różnych sokach owocowych i mają skłonność do wytwarzania galaretek. W skład tych związków wchodzą pentozany, galaktozany i in. Oczyszczona pektyna poddana hydrolizie daje kwas galakturonowy i metanol. Pektyna uważana jest przeto za poligalakturan metylu:



Gumy - stanowią związki pokrewne połączeniom pektynowym. Otrzymywane są z wielu roślin. Przedstawiają przeświecające, bezkształtne masy. Są rozpuszczalne w wodzie i dają z nią klej. Poddane hydrolizie rozkładają się na heksozy (głównie galaktozę) i pentozy (ksyloza, arabinoza). Stąd też noszą nazwę galaktonów i pentozanów. Do pentozanów należy np. kwas arabinowy, stanowiący składnik gumy arabskiej, uzyskiwanej z wycieku różnych drzew tropikalnych należących do gatunku akacji i mimozy.

WAŻNIEJSZE WĘGLOWODANY

Fruktoza



wzgl.

- syn.: cukier owocowy, lewuloza - należy do ketoheksoz. Jej wzór bezwodnikowy zbudowany jest na pierścieniu czterowodorofuranowym. Fruktoza jest silnie lewoskrętna $[\alpha]_D = -92^\circ$ (po dojściu do równowagi w wyniku mutarotacji). Przedstawia bezbarwne ciało o silnie słodkim smaku, bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie (78% w temp. 20°C), trudno w alkoholu (8% w temp. 18°C), prawie wcale w eterze. Fruktoza krystalizuje z dużą trudnością. Z wody krystalizuje z 1/2 cz. H_2O, z alkoholu w stanie bezwodnym. Fruktoza łatwo ulega fermentacji. Redukuje odczynnik Fehlinga. Fruktoza poddana redukcji daje sześciofunkcyjny alkohol mannit oraz sorbit. Czynniki utleniające przeprowadzają ją z rozkładem cząsteczki w mieszaninę kwasu glikolowego i trójoksymasłowego.

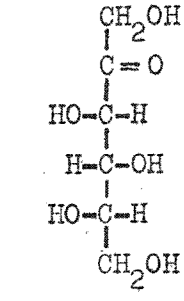
Fruktoza przy acetylowaniu daje pięcioacetylofruktozę, pozbawioną własności redukcyjnych. Osazon fruktozy jest identyczny z osazonem glukozy i mannozy. Z tlenkami metalicznymi fruktoza tworzy cukrzany, podobnie jak glukoza.

Fruktoza jest w przyrodzie szeroko rozpowszechniona. Często towarzyszy glukozie w słodkich owocach. Wespół z glukozą sta-

nowi składnik dwucukru sacharozy. Przez hydrolizę sacharozy otrzymuje się równomolarną mieszaninę glukozy i fruktozy. Miód pszczeli zawiera ok. 80% tej mieszaniny. Wydzielenie fruktozy z produktu hydrolizy cukru trzcinowego (tzw. cukru inwertowanego) jest bardzo trudne, gdyż fruktoza nie chce krystalizować. Głównym źródłem czystej fruktozy jest polisacharyd inulina, składający się wyłącznie ze skondensowanych cząsteczek fruktozy. Fruktozę z inuliny otrzymuje się przez hydrolizę za pomocą rozcieńczonych kwasów.

Syntetycznie z dwubromku akroleiny działaniem $Ba(OH)_2$ otrzymano tzw. akrozę, której głównym składnikiem jest fruktoza optycznie obojętna.

Sorboza

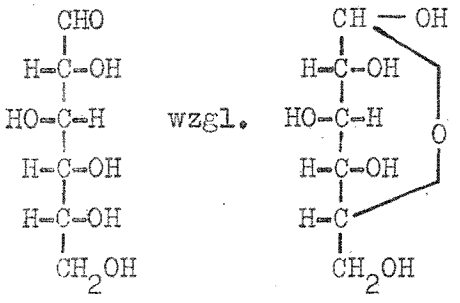


- należy do monosacharydów. Jest ketoheksozą. Stanowi bezbarwne, słodkie ciało o temp. topn. 160°C. Sorboza rozpuszcza się dobrze w wodzie (45% w 20°C). Jest lewoskrętna. Sorboza poddana utlenianiu daje kwas trójoksyglutorowy. Pod wpływem rozcieńczonych alkaliów sorboza ulega izomeryzacji, przechodząc częściowo w gulozę i idozę. Sorboza nie ulega fermentacji. Z nadmiarem fenylohydrazyny tworzy osazon o temp. topn. 164°C.

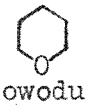
Sorboza otrzymywana jest z d-sorbitu przez utlenianie pod wpływem drobnoustrojów gatunku Bacterium xylinum.

Sorboza stanowi surowiec dla przemysłu farmaceutycznego do syntezy witaminy C.

Glukoza



wzgl.

- nazwa łac. dextrosum, glycosum, saccharum amylaceum - syn. dekstroza, cukier gronowy - należy do monosacharydów. Jest aldoheksozą. Przejawia silne własności redukcyjne (redukuje odczynnik Fehlinga). Jeśli przyjąć bezwodnikowy wzór glukozy, zawierający de facto pierścień czterohydropiranowy  jej własności redukcyjne wydawać się mogą dziwne z powodu braku wolnej grupy aldehydowej. Fakt ten tłumaczy się specyficznym charakterem hydroksylu znajdującego się przy pierwszym węglu. Hydroksyl ten, zwany hydroksylem półacetalowym, ma własności podobne do grupy karbonylowej i ulega przegrupowaniu w przypadku tworzenia się np. fenylohydrazonów.

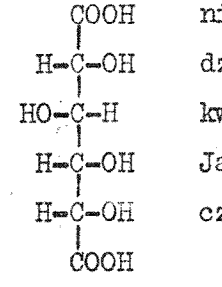
Glukoza ma smak nieco mniej słodki jak sacharoza (0,6). Przedstawia ciało bezbarwne, znane w formie bezwodnej oraz jako związek jednowodny. Glukoza jednowodna $C_6H_{12}O_6.H_2O$ krystalizuje z wodnego roztworu w temp. poniżej 50°C. Monohydrat glukozy krystalizuje w układzie heksagonalnym. Temp. topn. ok. 85°C.

Glukoza bezwodna o temp. topn. 146°C wydziela się z wodnego roztworu powyżej 50°C. Krystalizuje w układzie rombowym.

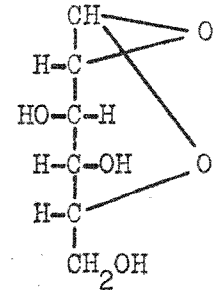
Glukoza dobrze rozpuszcza się w wodzie (35% w temp. 0°C, 54% w temp. 30°C, 70% w temp. 50°C), słabo w alkoholu (7%), wcale w eterze. Z fenylohydrazyną tworzy osazon o temp. topn. 204-205°C. Glukoza jakkolwiek łatwo rozpuszcza się w wodzie, to jednak bardzo trudno z niej krystalizuje. Łatwiej krystalizuje z roztworów alkoholowych.

Glukoza prawoskrętna występuje w dwóch odmianach, jako odmiana α i β . α -Glukoza wykazuje wyższą skręcalność początkową ($[\alpha]_D$ = ok. +110°C), β -glukoza charakteryzuje się znacznie niższą skręcalnością ($[\alpha]_D$ = ok. + 20°). W rozczynie wodnym obie odmiany przechodzą w siebie,przy czym ustala się pewna równowaga (zjawisko mutarotacji). W stanie równowagi roztwór glukozy ma skręcalność +52,5°.

Glukoza poddana redukcji daje sześciofunkcyjny alkohol d. sorbit. Utleniana łagodnie daje kwas glukonowy, utleniana mocniej (za pomocą stężonego kwasu azotowego) przechodzi w dwukarboksylowy kwas d. cukrowy.Sól potasowa kwasu cukrowego jest w wodzie trudno rozpuszczalna. Jak wspomniano, glukoza redukuje płyn Fehlinga,przy czym 1 cz. glukozy wydziela 5 cz. Cu_2O.



Rozcieńczone roztwory glukozy łatwo ulegają fermentacji alkoholowej, a także innym rodzajom fermentacji. Glukoza jest bardzo łatwo przyswajana przez organizm ludzki (znacznie łatwiej jak sacharoza).



Glukoza ogrzewana pod próżnią do 150°C odszczepia cząsteczkę wody, przechodząc w również prawoskrętny, niesłodki glukozan. Glukozan uważany jest za bezwodnik wewnętrzny glukozy. Glukozan nie daje reakcji aldehydowych. Pod wpływem gorącej wody ulega na powrót hydratacji z odtworzeniem glukozy.

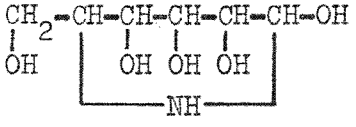
Glukoza pod wpływem alkaliów barwi się brunatno i rozkłada się, przy czym powstaje m.in. kwas mlekowy. Glukoza pod wpływem silnie rozcieńczonych alkaliów powoli ulega częściowej izomeryza-

cji, tworząc fruktozę, a dalej mannozę. W stanie równowagi wszystkie te trzy cukry istnieją obok siebie. Przebieg izomeryzacji glukozy pod wpływem rozcieńczonych alkaliów może być obserwowany na podstawie zmiany skręcalności roztworu (polarymetr). Prawoskrętny roztwór glukozy po pewnym czasie działania alkaliów staje się lewoskrętny (tworzenie się silnie lewoskrętnej fruktozy), po czym kąt skręcenia zmniejsza się (powstawanie słabo prawoskrętnej mannozy).

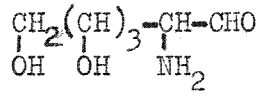
Glukoza pod wpływem alkoholanów daje tzw.glukozaty $C_6H_{11}O_6K$, ciała rozkładające się pod wpływem wody.

Glukoza z tlenkami metalicznymi tworzy cukrzany, np.cukrzany wapniowe $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ wzgl. $C_6H_{12}O_6 \cdot 3\ CaO$.
Pod wpływem nadmiaru mleka wapiennego glukoza (zwłaszcza w wyższej temperaturze) daje różne kwasy, np. kwas sacharynowy.
Glukoza w roztworze alkoholu metylowego pod działaniem suchego chlorowodoru wytwarza przy ogrzewaniu α -metyloglukozyd (patrz: glukozydy). Glukozyd nie działa redukująco i nie reaguje z fenylohydrazyną. Pod wpływem rozcieńczonych kwasów ulega hydrolizie.

Glukoza przy ogrzewaniu z bezwodnikiem octowym (w obecności H_2SO_4 lub $ZnCl_2$) wytwarza pięcioacetyloglukozę, ciało gorzkie o temp. topn. 112°C



Pod wpływem bezwodnego amoniaku glukoza tworzy nietrwałą glukoziminę. Aminową pochodną glukozy stanowi glukozamina występująca w produktach rozkładu chityny.



Glukoza daje szereg reakcji barwnych, np. z fenolem w obecności kwasu solnego daje zabarwienie fiołkowe, które pod wpływem HNO_3 przechodzi w krwisto-czerwone.

Glukoza stanowi cukier bardzo w przyrodzie rozpowszechniony. Występuje obficie w słodkich owocach, często obok fruktozy (winogrona, figi), w kwiatach, a stąd znajduje się w miodzie pszczelim. Organizmy ludzkie i zwierzęce zawierają małe ilości glukozy we krwi, limfie, płynie mózgowo-rdzeniowym. U diabetyków glukoza pojawia się w większych ilościach w moczu. Glukoza wchodzi w skład wielu polisacharydów (sacharoza, laktoza, skrobia, celuloza).

Glukozę otrzymuje się z różnych źródeł:

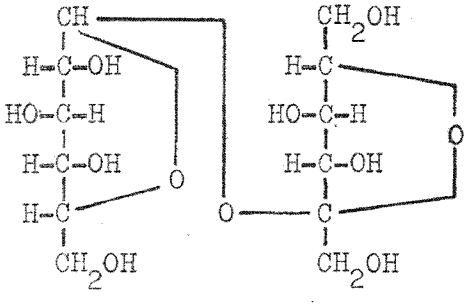
1. Z cukru trzcinowego (sacharozy), przez hydrolizę za pomocą rozcieńczonych kwasów (inwersję), co prowadzi do uzyskania mieszaniny glukozy i fruktozy. Otrzymany cukier zinwertowany poddaje się krystalizacji z alkoholu metylowego. Sposobem tym wydziela się łatwiej krystalizującą glukozę. Przez powtórzenie krystalizacji z metanolu uzyskać można czystą glukozę bezwodną.

2. Ze skrobii, przez hydrolizę za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego. Roztwór skrobii sklajstrowanej ogrzewa się pod ciśnieniem 3-5 at, w temp. 110-120°C z dodatkiem ok.0,2% H_2SO_4. Po ukończeniu hydrolizy kwas siarkowy zobojętnia się w wytworzonym roztworze glukozy za pomocą mielonego marmuru lub kredy, po czym roztwór odsącza od wydzielonego gipsu. W przypadku prowadzenia hydrolizy skrobii za pomocą HCl roztwór zadaje się sodą, do uzyskania pH = ok. 4,6. Roztwór glukozy odbarwia się przez gotowanie z węglem aktywowanym i ponowne sączenie. Roztwór oczyszczony zatęża się pod próżnią w temp. ok.50°C do

41,5°Bé (c.wł. 1,4), odbarwia po raz wtóry węglem aktywowanym, sączy, a następnie szczepi dodatkiem 0,5-1% krystalicznej glukozy. Po upływie kilkunastu godzin w temp. 50°C wydzielają się kryształy glukozy, które poddaje się odwirowaniu.

Glukoza znajduje zastosowanie do wyrobu cukierków, sztucznego miodu, słodzenia win i likierów, stosowana bywa jako środek odżywczy (specjalnie łatwo przyswajalny), też w medycynie w postaci dożylnych zastrzyków. Glukoza służy do wyrobu karmelu, używana jest jako dodatek przy apreturowaniu tkanin, służy jako surowiec do fermentacji mlecznej i masłowej etc.

Sacharoza



- wzór sumaryczny $C_{12}H_{22}O_{11}$ - nazwa łac. saccharum, syn. cukier trzcinowy - należy do dwusacharydów. Przedstawia bezbarwne ciało o silnie słodkim smaku (słodycz sacharozy przyjęto za jednostkę porównawczą). Krystalizuje w układzie jednoskośnym. Przy bardzo powolnej krystalizacji wydziela duże, przeźroczyste kryształy (tzw. cukier lodowaty). Sacharoza krystalizuje z wody jako bezwodna. Temperatura topn. 184°C. Przy ogrzewaniu czystej sacharozy powyżej jej temperatury topnienia, a w przypadku sacharozy zanieczyszczonej lub zawierającej pewne ilości wody już w temperaturach znacznie niższych (nawet poniżej 100°C), ulega ona przemianie w niekrystaliczną, brunatno zabarwioną masę, zwaną karmelem.

Sacharoza jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (64,15% w temperaturze $0^{o}C$, 67,1% w temp. $20^{o}C$, 82,96% w temp. $100^{o}C$), trudno w alkoholu (0,9%), wcale w eterze. Ciężar właściwy chemicznie czystej sacharozy wynosi 1,587 G/cm^3. Ciężary właściwe wodnych roztworów sacharozy przedstawiają się jak niżej:

Tabela 12

Zawartość sacharozy w %-ach	Ciężar właściwy roztworu w G/cm^{o} w temp. $20^{o}C$
5	1,020
10	1,040
15	1,061
20	1,083
25	1,106
30	1,129
35	1,154
40	1,179
45	1,205
50	1,232
55	1,260
60	1,289
65	1,319
70	1,350
75	1,382
80	1,415

Roztwory sacharozy łatwo ulegają przesyceniu. Dla oznaczenia stężenia wodnych roztworów cukru używa się często specjalnych cukromierzy (areometrów) Brixa, wyskalowanych w ten sposób, że każdy stopień skali odpowiada odnośnej koncentracji %-owej cukru w roztworze. Duży wpływ na zdolność krystalizacji sacharozy wywierają obecne w roztworze domieszki (tzw. niecukry), które proces krystalizacji mogą wybitnie utrudniać.

Przy powolnej, ostrożnej krystalizacji czystych roztworów sacharozy wyhodować można kryształy wagi do 2 kg.

Sacharoza jest ciałem powierzchniowo prawie nieczynnym i w nieznacznym tylko stopniu podwyższa napięcie powierzchniowe wody.

Ciepło właściwe czystej sacharozy wynosi 0,3 kcal/kg,^{o}C, ciepło spalania 3942 kcal/kg. Stała dielektryczna sacharozy wynosi ok. 3,3. Kryształy sacharozy mają własności piezoelektryczne. Sacharoza jest optycznie czynna. Jest prawoskrętna. Jej roztwory, zawierające 26 g cukru w 100 cm^3 roztworu wodnego, wykazują skręcalność dla światła sodowego $=[\alpha]_D = + 66,5^{o}$.

Sacharoza pod wpływem ogrzewania z drobnymi ilościami kwasów mineralnych w roztworach wodnych ulega hydrolizie (inwersji), tworząc tzw. cukier inwertowany, stanowiący równocząsteczkową mieszaninę glukozy i fruktozy. Procesowi inwersji towarzyszy zmiana skręcalności roztworu, która z dodatniej ($+66,5^{o}$) zmienia się w ujemną, gdyż fruktoza silniej skręca w lewo niż glukoza w prawo. Skręcalność cukru inwertowanego jest w wybitnym stopniu uzależniona od temperaturzy (w podwyższonej temperaturze staje się zerowa). Cukier inwertowany ma silnie słodki smak. Występuje w miodzie, rodzynkach, bananach i in.

Sacharoza, jako że nie posiada wolnej grupy o funkcji aldehydowej, nie redukuje płynu Fehlinga (cukier inwertowany redukuje) i nie reaguje z fenylohydrazyną. Sacharoza jest odporna na działanie rozcieńczonych alkaliów. Pod wpływem tlenku wapnia (też strontu, baru) wytwarza cukrzany, np. cukrzan jednowapniowy $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO \cdot 2\ H_2O$, cukrzan dwuwapniowy

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\ CaO.$$

Cukrzany te są rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu. Przy ogrzewaniu ich roztworów opada nierozpuszczalny cukrzan trójwapniowy $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\ CaO \cdot 3\ H_2O$. Cukrzan trójwapniowy w zimnej wodzie rozkłada się na rozpuszczalny cukrzan jedno- lub dwuwapniowy.

Sacharoza przy wyczerpującym metylowaniu tworzy ośmiometylosacharozę. Działaniem bezwodnika octowego na sacharozę otrzymać można ośmioacetylosacharozę.

Sacharoza należy do najlepiej poznanych cukrów. Odgrywa też największą rolę w gospodarstwie i technice. Sacharoza jest bardzo w przyrodzie rozpowszechniona. Tworzy składnik większości słodkich soków roślinnych, z małymi tylko wyjątkami (np. z wyjątkiem soku winogron). Np. ananasy zawierają do 11% sacharozy, śliwki ok. 9%, banany 5%, pomarańcze ok. 5%, jabłka 1-5%, strąki chleba świętojańskiego 20-34%.

Największe znaczenie praktyczne jako przemysłowe źródło sacharozy ma trzcina cukrowa (Saccharum officinarum) i burak cukrowy (Beta vulgaris saccharifera).

W starożytności znano ze środków słodzących jedynie miód, choć na Wschodzie i w Egipcie znany był już cukier około roku 1000. Uprawa trzciny cukrowej na większą skalę rozpowszechniła się podczas wojen krzyżowych w Afryce Północnej i południowej Europie, później zaś przeniesiona została do Indyj Zachodnich. Obecnie trzcina cukrowa uprawiana jest we wszystkich krajach tropikalnych.

Początek kariery buraka cukrowego jako surowca cukrowniczego zaczął się w r. 1747, gdy po raz pierwszy chemik niemiecki Marggraf stwierdził obecność w buraku cukru, identycznego z cukrem trzciny cukrowej i gdy cukier ten został z soku bura-

czanego przez Marggrafa wykrystalizowany. W r.1799 uczeń Marggrafa Achard zbudował pierwszą cukrownię, natrafił jednak na duże trudności techniczne. Uzyskiwane pierwotnie przez Achar-da wydajności cukru były niewielkie (4-5% licząc na buraki). Rozwój cukrownictwa rozpoczyna się dopiero ok. r. 1830, po u-doskonaleniu metod technologicznych w przemyśle cukrowniczym i opracowaniu szeregu maszyn i urządzeń. W Polsce pierwsza cukrownia powstała w Gułowie (Wielkopolska) oraz w r.1826 w Częstocicach.

Pomimo ożywienia w przemyśle cukrowniczym, o nowej gałęzi przemysłu wyrażano się sceptycznie. Nawet wielki Liebig, a w r. 1851 Knapp, wypowiedzieli wręcz zdanie, że burak jest rośliną bez żadnej przyszłości. Dopiero uszlachetnienie buraka rozproszyło wszelkie wątpliwości i wyeliminowało trudności natury technologicznej i ekonomicznej. Postęp techniczny w przerobie buraków cukrowych wyraża się choćby w zmniejszeniu zużycia węgla w stosunku do przerabianego surowca. W r. 1880 zużycie węgla licząc na buraki wynosiło ok. 40%, dziś wynosi tylko 8-10%.

Zwykły burak zawiera 6-10% cukru. Burak cukrowy jest uszlachetnioną odmianą buraka zwykłego. Buraki cukrowe wyhodowane zostały na drodze starannej selekcji nasion i doboru warunków. Wysiłki rolnictwa zmierzały do wyhodowania buraków o wyższej zawartości cukru i zwiększenia ich wydajności z hektara. Buraki cukrowe, których dziś dostarcza rolnictwo przemysłowi cukrowniczemu, zawierają 18-20 sacharozy (tzw. buraki wysoko cukrowe). Znane są też buraki wysokoplenne, które zawierają mniej cukru (15-17%), ale za to ich zbiór z hektara jest większy. Zbiór buraków cukrowych z hektara wynosi 20-30 ton, zależnie od gatunku buraków i warunków uprawy.

Burak jest rośliną dwuletnią. W pierwszym roku gromadzi w korzeniu cukier i inne materiały zapasowe, w roku drugim substancje te zużywane są do wytwarzania kwiatów i nasion.

Burak cukrowy zawiera średnio 5,5% miąższu (tkanka komórkowa), 0,5% substancji mineralnych (popiołowych), około 18% cukru, ok. 1% nie-cukrów organicznych (np. kwas szczawiowy, jabłkowy, winowy, cytryniany, betaina, asparagina, leucyna, tyrozyna etc.) i ok. 75% wody. Miąższ buraków składa się z celulozy, białek, ciał pektynowych i in. Burak cukrowy ma kształt wrzecionowaty, barwę białą. 1 m^3 buraków waży ok. 600 kg. Buraki stanowią surowiec żywy i w wyniku procesów biologicznych zachodzą w nich zmiany prowadzące do zmniejszania się zawartości cukru. Buraki nie nadają się do dłuższego magazynowania, gdyż wskutek przebiegu wymienionych procesów (np. utlenianie związane z oddechaniem) nawet przy umiejętnym przechowywaniu buraki tracą miesięcznie ok. 1% cukru.

Wartość buraków zależy nie tylko od zawartości cukru, ale także od tzw. współczynnika czystości soku, który jest z tych buraków otrzymywany. Współczynnik ten wyraża się stosunkiem cukru zawartego w soku, do ogólnej zawartości substancji suchej w soku. I tak np. sok zawierający 18% cukru i 19,5% substancji suchej ma współczynnik czystości = $\frac{18.100}{19,5}$ = 92,3%.

W początkach rozwoju przemysłu cukrowniczego przerób buraka był nader prymitywny. Buraki ucierano na tarkach na miazgę, którą następnie wyciskano w serwetach pod prasami hydraulicznymi (do r. 1864 tj. do czasu wynalezienia baterii dyfuzyjnej). Oczyszczanie soków buraczanych przeprowadzano dawniej prawie wyłącznie za pomocą węgla aktywnego. Odparowywanie oczyszczonych soków rzadkich do krystalizacji odbywało się w otwartych panwiach.

We współczesnym przemyśle cukrowniczym przeróbka buraków cukrowych opiera się na następujących zasadach:
buraki składowane na terenie cukrowni transportowane są do oddziałów fabrycznych drogą mokrą, w tzw. spławiakach. Są to koryta betonowe o ścianach nachylonych pod kątem 45°. Wzdłuż całej długości spławiaka, u spodu, znajduje się betonowa rynna spławiakowa (50 x 60 cm), przez którą przepływa szybki strumień wody. Woda doprowadzana jest do rynny spławiakowej wówczas, gdy spławiak jest napełniany burakami. Rynny spławiakowe mają pewien spadek w kierunku fabryki, wynoszący ok. 15 mm na 1 m długości. Spławiaki mogą być też prowadzone łukami, z tym że promień łuków musi być większy od 3 m. Przy końcu spławiaków znajdują się łapacze kamieni, piasku, liści i słomy. Ze spławiaków buraki za pomocą koła podnośnego, transportera ślimakowego lub pompy mamutowej przenoszone są do płuczki buraczanej.

Płuczka służy do wymycia z powierzchni buraków resztek gliny i piasku. Najczęściej stosowane są płuczki Pustyńskiego, które stanowią koryto długości 5-10 m, w którym na obrotowym wale (wykonującym ok. 15 obrotów/min) osadzone są promieniowo tzw. kułaki, powodujące mieszanie zawartości płuczki. Do płuczki podaje się wodę w ilości 100-150% licząc na ilość przechodzących przez płuczkę buraków. Wypłukane zanieczyszczenia odprowadzane są przez sitowe dno płuczki. Buraki w płuczce przebywają 6-10 minut. Na skutek kontaktu z wodą w płuczce występować mogą straty cukru wynoszące 0,1-0,5%.

Po przejściu przez płuczki odmyte buraki za pomocą transportera kubełkowego (pater noster) podawane są na wagę automatyczną, skąd grawitacyjnie zasypują się do krajalnicy. Za-

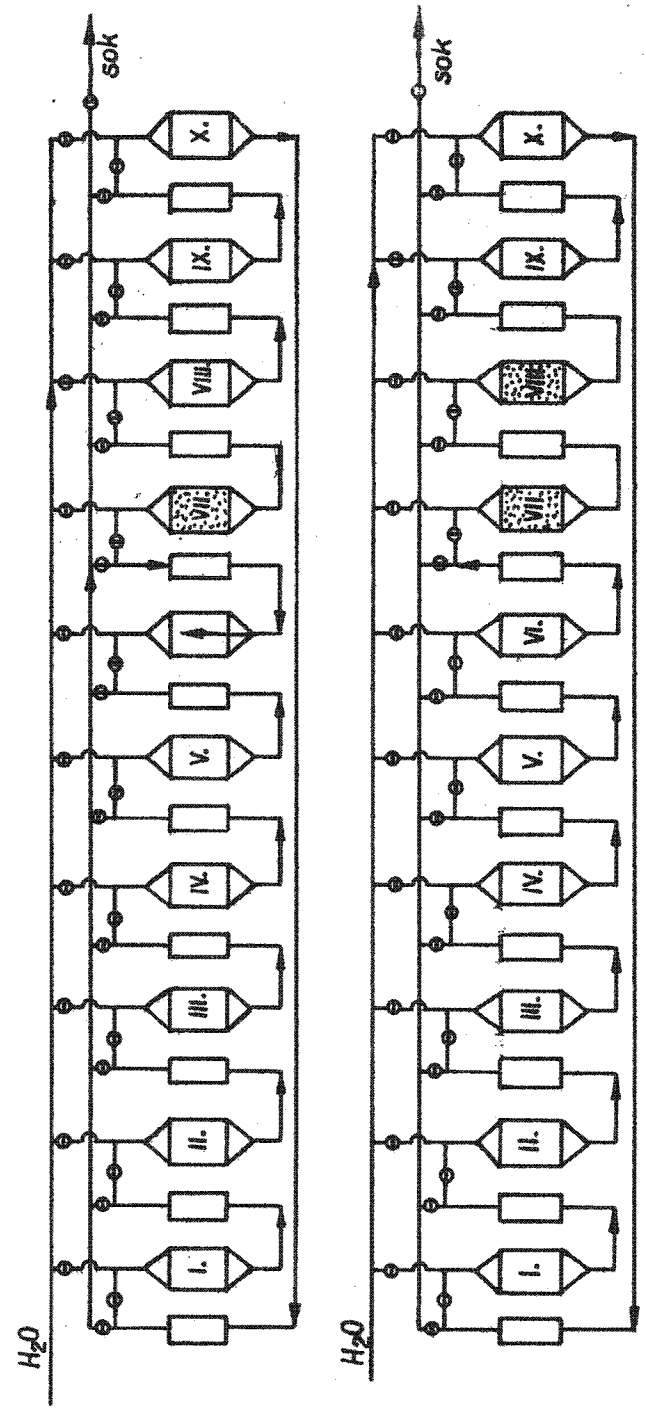
zwyczaj obecnie w przemyśle cukrowniczym stosuje się krajalnice tarczowe Paschena. Krajalnica składa się z tarczy średnicy ok. 2 m, osadzonej poziomo na pionowym wale. Tarcza obraca się z szybkością ok. 60 obrotów/min. W obrotowej tarczy znajdują się otwory, w których umocowuje się skrzynki nożowe. W skrzynkach osadzone są frezowane lub blaszane noże, odpowiednio wyprofilowane. Buraki są dociskane do obracającej się tarczy nożowej własnym ciężarem. Noże należą do szybko wyrabiających się elementów i wymagają częstego przeszlifowywania i wymiany. Krajalnica średnicy 2 m może dostarczyć ok. 800 ton krajanki na dobę. Zapotrzebowanie mocy tego rodzaju urządzenia wynosi ok. 25 KM.

Drobna krajanka buraczana wychodząca z krajalnicy spada na transporter taśmowy, który podaje ją do baterii dyfuzyjnej. W baterii dyfuzyjnej cukier zawarty w burakach jest z krajanki ługowany wodą. Cukier do wody przechodzi na zasadzie dyfuzji i osmozy poprzez ścianki komórkowe miąższu buraczanego. Dla przyspieszenia procesu dyfuzji i w celu koagulacji białka proces prowadzi się w temperaturze podwyższonej (ok. $70^{\circ}C$), lecz nie wyższej jak $85^{\circ}C$, gdyż krajanka zaczyna się "rozklejać". Dyfuzję prowadzi się na zasadzie przeciwprądu, co umożliwia niemal całkowite wyługowanie krajanki (po wyługowaniu w krajance pozostaje jeszcze ok. 0,4% cukru). Krajanka świeża spotyka się z sokiem już znacznie nasyconym cukrem, zaś krajanka prawie już cukru pozbawiona ługowana jest jeszcze zupełnie czystą wodą.

Bateria dyfuzyjna składa się z szeregu naczyń pojemności 4-10 m^3, zwanych dyfuzorami. Bateria zawiera zazwyczaj 14 dyfuzorów, z których 12 znajduje się w ruchu, z pozostałych dwóch

jeden jest opróżniany, drugi ładowany świeżą krajanką. Dyfuzory przedstawiają pionowe, cylindryczne zbiorniki o koniczym zwężeniu głowicy i dna. Głowica i wyloty danne dyfuzorów zamykane są uszczelnionymi pokrywami. Dyfuzory ładowane są od góry, opróżniane u spodu (rzadziej z boku). Dyfuzory pracują w sposób statyczny. Co 10-20 minut odbywa się otwieranie zaworów i przepuszczanie soku z jednego dyfuzora do drugiego. Proces ten łączy się z odciąganiem soku gotowego (17-18°Bx) z ostatniego dyfuzora (napełnionego świeżą krajanką) poprzez miernik. Dla utrzymania pożądanej temperatury pomiędzy dyfuzorami znajdują się rurkowe podgrzewacze (ogrzewane parą o temp. ok. 105°C), zwane kaloryzatorami. Sok z dyfuzora do dyfuzora przechodzi poprzez kaloryzatory. Sok do dyfuzora napełnionego świeżą krajanką doprowadza się od dołu przy otwartej pokrywie, w celu wypchnięcia zawartego w dyfuzorze powietrza. W pozostałych dyfuzorach sok prowadzony jest zawsze od góry do dołu. Dyfuzory wraz z kaloryzatorami połączone są za pomocą kombinacji zaworów, umożliwiających właściwą manipulację. Dla umożliwienia wyłączania dowolnych dyfuzorów z ruchu poszczególne elementy baterii łączy się z sobą za pośrednictwem tzw. rur przewałowych. Na rys. 5 pokazano schemat ideowy baterii dyfuzyjnej.

Jak wspomniano, uzyskiwany z baterii dyfuzyjnej sok (tzw. sok rzadki) przechodzi do mierników poprzez łapacz miazgi. Sok surowy jest mętny, ciemno zabarwiony i zawiera obok cukru szereg zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (nie cukrów). Ze 100 kg buraków uzyskuje się 110-120 kg soku rzadkiego. Sok ten przed odparowaniem musi być poddany zabiegom oczyszczającym.



Rys. 5. Zasada ruchu cukrowniczej baterii dyfuzyjnej

Krajanka po ostatecznym wyługowaniu i odciągnięciu soku traktowana jest jeszcze wodą, tzw. wodą dyfuzyjną. Wysłodki odprowadzane są dołem dyfuzora do specjalnej rynny transportowej. Surowe wysłodki zawierają nie więcej jak 6% substancji suchej. Kieruje się je do ślimakowej prasy wysłodkowej w celu odciśnięcia dużego nadmiaru wody. Często używane są prasy Kluzemanna-Bergreena. Wał pionowy ustawionego ślimaka jest perforowany i wewnątrz pusty. Wyciskana z wysłodków woda odprowadzana jest poprzez perforację wału (czasem też perforowany jest zewnętrzny płaszcz prasy). Prasowane wysłodki zawierają średnio 14% substancji suchej (w tym ok. 4% celulozy, 7% substancji bezazotowych, 1% związków azotowych, małe ilości tłuszczu, ok. 1% substancji mineralnych). Wysłodki używane są jako pasza dla bydła. Poddaje się je przefermentowaniu (w czasie którego tracą do 25% na wadze), albo suszy się je gazami spalinowymi w półkowych suszarkach Büttnera lub bębnowych suszarkach Petry-Heckinga. Ze 100 kg buraków otrzymuje się ok. 7 kg wysłodków suszonych.

Jak wspomniano, sok rzadki otrzymywany z baterii dyfuzyjnej jest silnie zanieczyszczony. Im więcej tzw. niecukrów zawiera sok, tym mniej cukru można zeń uzyskać. Stąd wyłania się konieczność możliwie starannego oczyszczania soku. Proces oczyszczania przebiega poprzez następujące stadia:
sok podgrzewa się w tzw. zagrzewaczach szybkoprądowych do 85°C, po czym poddaje defekcji, tj. wapniowaniu. Wapno powoduje wiązanie i wytrącanie z roztworu kwasu fosforowego, kwasu szczawiowego, cytrynowego i innych substancji kwaśnych. Poza tym wapno powoduje wytrącanie żelaza i magnezu w formie wodorotlenków, jak również powoduje rozkład niektórych soli i związków

azotowych (z wydzieleniem NH_3). W razie obecności w roztworze cukru inwertowanego następuje pod wpływem wapna jego rozkład. Dodatek wapna kwaśnemu sokowi nadaje odczyn alkaliczny i chroni go przez pewien czas przed możliwością inwersji.

Defekcja prowadzona być może systemem mokrym lub suchym. W mokrym sok w defekatorach (mieszalniki i mieszadłami wykonującymi 25-50 obrotów/min) zarabiany jest z dodatkiem mleka wapiennego (wapno palone lasuje się uprzednio w leżących aparatach Micka, zaopatrzonych w specjalne mieszadło). W systemie suchym do zbiornika z sokiem wprowadza się kosz wypełniony wapnem. Obecnie raczej stosowany jest system mokry. Dokładne oczyszczenie soku wymaga zastosowania pewnego nadmiaru wapna, co jest przyczyną tworzenia się pewnej ilości rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych cukrzanów wapniowych. Stąd wyłania się konieczność usunięcia nadmiaru wapna. Usuwanie to odbywa się przez wysycanie układu dwutlenkiem węgla. Proces ten nosi nazwę saturacji.

Pierwotnie sok poddawano defekcji, sączono, po czym saturowano dwutlenkiem węgla i wytrącone osady ($CaCO_3$, $MgCO_3$) powtórnie odfiltrowywano. Obecnie nie stosuje się sączenia po defekacji, ale saturację przeprowadza się bezpośrednio po wapniowaniu, po czym dopiero odfiltrowuje się tzw. szlam defeko-saturacyjny (błoto defekacyjne). Jest to system wprowadzony przez Fray'a i Jellinka. Ilość wapna jaką stosuje się do defekacji wynosi do ok. 2% (licząc na ilość buraków wziętych do przerobu). Czasem przed defekację główną prowadzi się już w miernikach tzw. defekację wstępną (dodatek 0,25% CaO). Proces defekacji, tj. mieszania soku z wapnem trwa 10-20 minut.

Zdefekowany sok przechodzi wraz z wytrąconymi osadami do saturatorów, w których poprzez bełkotki wysycany jest dwutlenkiem węgla. Sok w saturatorach podgrzewany jest żywą parą. Saturacja realizowana być może w sposób periodyczny lub ciągły. Pierwszą saturację prowadzi się do uzyskania pH roztworu =11, co odpowiada zawartości 0,7-0,9 g CaO w litrze soku.

Po zakończeniu saturacji sok przechodzi poprzez łapacz kamieni i żwiru do pompy, która podaje go na pracy filtracyjne, zwane błotniarkami. Tu pozostaje błoto defekacyjne, które przemywane jest jeszcze czystą wodą, w celu odmycia resztek zaokludowanego cukru. Jest to tzw. wysładzanie błota. Woda wysłodkowa kierowana być może do odpowiedniego dyfuzora, dołączana być może do soku dyfuzyjnego idącego do saturacji, bądź wreszcie użyta być może do lasowania wapna.

Wysłodzone błoto, zawierające ok. 50% substancji suchej, stosowane jest jako nawóz. Licząc na substancję suchą zawiera ono ok. 65% $CaCO_3$, 1-2% P_2O_5, 0,5% N. Ilość otrzymywanego mokrego błota wynosi ok. 8% licząc na masę buraków, co odpowiada 4-krotnej ilości użytego do defekcji wapna. Sok z błotniarek sączy się jeszcze pod ciśnieniem przez bawełnianą tkaninę w celu zatrzymania drobnych zawiesin, które przeszły przez rzadkie płótno pras filtracyjnych. Odfiltrowany na bawełnianych cedzidłach sok przechodzi do drugiej saturacji ciągłej. W razie przerobu buraków nadpsutych, do soku przed drugą saturacją dodaje się jeszcze 0,25% CaO. Drugą saturację prowadzi się wysycając układ dwutlenkiem węgla do uzyskania pH 8,5-9, co odpowiada zawartości 0,05-0,1 g CaO w litrze soku. Niekiedy dodatkowo sok oczyszcza się jeszcze przez wysycanie SO_2, który działając redukująco powoduje eliminację niektó-

rych barwnych substancji, w wyniku czego otrzymuje się jaśniejsze i łatwiej później gotujące się soki.
Po drugiej saturacji sok przekazywany jest znowu do filtracji na błotniarkach. Ilość uzyskiwanego błota po drugiej saturacji jest bardzo mała i wynosi zaledwie ok. 0,1% w stosunku do ilości przerabianych buraków.

Oczyszczony sok rzadki (13-14°Bx), rozcieńczony nieco przez zawrócone doń wysłody, musi być teraz zatężony do krystalizacji. Zatężanie to odbywa się w dwóch etapach: najpierw sok zatęża się do ok. 60°Bx, otrzymując tzw. sok gęsty, który w dalszym ciągu przerabia się na tzw. cukrzycę, zawierającą ok.95% cukru. Zatężenie wstępne odbywające się w wyparkach wielodziałowych nazywane jest odparowywaniem, proces drugi otrzymywania cukrzycy, zwany jest gotowaniem. Gotowanie wykonywane jest w aparatach zwanych warnikami próżniowymi lub próżniowarami.

Ilości wody, które odparowuje się z soków w średnio-wielkiej cukrowni są bardzo poważne. Dość powiedzieć, że np. w fabryce, która przerabia dziennie ok. 1000 ton buraków otrzymuje się ok. 1200 ton soku dyfuzyjnego, który po oczyszczeniu daje ok. 1350 ton soku rzadkiego. W celu otrzymania zeń ok.200 ton cukrzycy (o zawartości 7% H_2O) odparować należy dobowo 1150 ton wody, co odpowiada blisko 800 litrów na minutę.

Dawnymi czasy odparowywanie soku odbywało się na wolnym ogniu, co powodowało częściową karmelizację i rozkład cukru.Od momentu wprowadzenia wyparek wielodziałowych odparowywanie soku odbywa się wyłącznie w aparatach tego typu. Zastosowanie wielodziałowych wyparek nie tylko umożliwia przeprowadzenie destylacji w warunkach bardziej zachowawczych, ale również pozwala na zaoszczędzenie znacznych ilości opału. Np. jak poda-

ją, na odparowanie soku uzyskanego ze 100 kg buraków na wolnym ogniu potrzeba było 40-50 kg węgla. Zużycie opału na odparowanie takiej samej ilości soku w baterii wyparnej wynosi tylko 7-10 kg. Bardzo często do odparowywania soku rzadkiego znajdują zastosowanie baterie złożone z wyparek typu Kestnera. Dziś używane są zwykle baterie 6 stopniowe. Pierwsze dwa elementy baterii tzw. O-korpusy ogrzewane są parą o ciśnieniu ok. 1,5-2 at. W pierwszym korpusie odparowywanie odbywa się w temp. ok. 120°C. Wypary z korpusu drugiego służą do ogrzewania bębna grzewczego korpusu trzeciego, wypary z korpusu trzeciego używane są do ogrzewania działu czwartego itd.
Ogrzewanie wyparami jest możliwe dzięki temu, że każdy następny dział baterii wyparnej pracuje pod coraz to niższym ciśnieniem, a więc i w niższej temperaturze. Przepływ soku z działu do działu reguluje się zaworem dopływowym na korpusie pierwszym. Regulacja (spadek) temperatury w poszczególnych działach baterii jest samoczynna. Jak zaznaczono, I dział baterii wyparnej pracuje w temperaturze 120°C, II w temp. 112°C, III w temp. 102°C, IV w temp. 95°C, V w temp. 85°V, VI ok. 65°C. Spadek temperatury w miarę zatężania soku zabezpiecza zawarty w nim cukier od rozkładu.

Na każde 1000 ton buraków przerabianych dobowo przyjmuje się konieczną powierzchnię ogrzewalną baterii wyparnej = ok. 2000 m^2.

Działy wyparne baterii zaopatrzone są we wzierniki, sokowskazy, wakuometry. W razie nadmiernego pienienia, do wyparki na powierzchnię zatężanego soku wprowadza się małą ilość tłuszczu, który "gasi pianę" wskutek zmiany granicznego napięcia powierzchniowego. Do wydalania korodująco działających par amo-

niaku, wydzielącego się ustawicznie przy odparowywaniu soku z rozkładu ciał białkowych, służą tzw. rury amoniakalne.Rury te mają małą średnicę. Łączą one wnętrze bębna grzewczego danego działu z rurą odprowadzającą wypary do działu następnego.Dzięki rurom amoniakalnym uzyskuje się równocześnie w całej baterii pożądany, sukcesywny spadek ciśnienia. Wszystkie działy baterii zabezpieczone są przed nadmierną stratą ciepła przez promieniowanie za pomocą otulin w postaci drewnianych płaszczy.

Uzyskany w baterii wyparnej sok gęsty przechodzi na cedzidła (przyjmuje się 1 m^2 powierzchni cedzidła na 3500 l soku/24 godz.).

Z cedzideł sok gęsty wędruje do warnika, gdzie podlega gotowaniu na tzw. cukrzycę o zawartości zaledwie do 7% H_2O,przy czym już w trakcie gotowania duża część cukru wydziela się w postaci kryształów. Cukrzyca oprócz wspomnianych 5-7% wody zawiera 85% cukru i ok. 8% nie-cukrów. Warniki pracują periodycznie, niezależnie od innych aparatów. Zasada konstrukcji warnika do gotowania cukrzycy jest identyczna z budową elementów baterii wyparnej. Istnieją tu tylko niewielkie modyfikacje (np. warniki mogą być leżące). W warnikach zapotrzebowanie pary grzejnej jest dużo większe jak w baterii wyparnej i wynosi ok. 1,1 kg pary/kg odparowanej wody.W warnikach z 1 m^2 powierzchni ogrzewalnej odparowuje się na godzinę 10-16 kg wody. Warniki ogrzewane są parą o temp. 120°C. Gotowanie cukrzycy odbywa się pod próżnią w temp. ok. 60°C.Warniki muszą mieć szczególnie rozwiniętą powierzchnię ogrzewalną, a nadto konstrukcja ich umożliwiać musi intensywną i swobodną cyrkulację cukrzycy wewnątrz aparatu. Gotowanie cukrzycy stanowi pewną sztukę. Zazwyczaj sok gęsty gotowany jest do tzw. "próby na

nitkę", tj. do uzyskania roztworu silnie przesyconego. Następnie do warnika "dociąga się" świeży, gęsty sok. Wskutek pewnego zaburzenia w układzie wytwarzają się pierwsze kryształy cukru. W miarę zatężania soku, co pewien czas małymi "dociągnięciami" wprowadza się dalsze porcje gęstego soku, tak by nie tworzyły się już nowe kryształy, ale aby kryształy obecne w cukrzycy wzrastały (większe kryształy lepiej oddzielają się od syropu). Czas gotowania jednego waru wynosi ok. 7 godzin. Po ostatnim odciągnięciu cukrzycę zatęża się ("wysusza") do pożądanego stężenia.

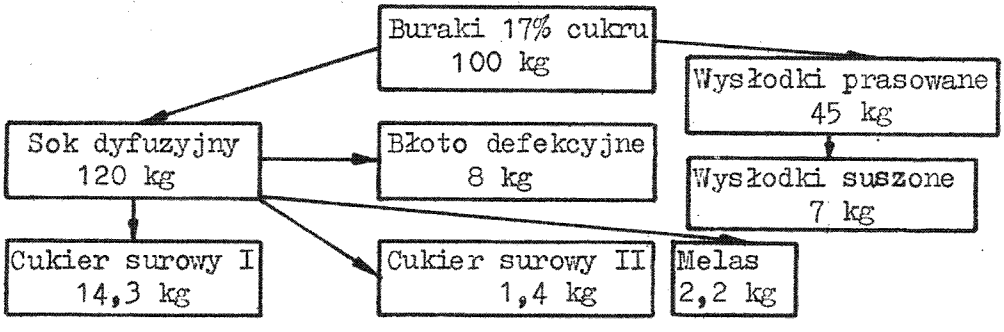
Ugotowaną cukrzycę odprowadza się z warników do mieszalników, gdzie miesza się ją z częścią odcieku. W czasie mieszania cukrzyca ochładza się do 50°C (nie niżej).

Cukrzyca z mieszalników kierowana jest na wirówki, na których oddziela się surowy cukier I od odcieku I, zwanego też odciekiem zielonym. Do wirowania kryształu używa się zwykle wiszących wirówek syst. Westona.

Odciek I poddaje się powtórnemu gotowaniu w warniku, w sposób podany poprzednio. Gotowanie odcieku trwa dłużej jak gotowarie soku gęstego i wynosi 8-14 godzin (czasem nawet do 24 godzin).

Po uzyskaniu II cukrzycy spuszcza się ją znów do mieszalników, gdzie w przeciągu dłuższego czasu (4-5 dni) wykrystalizowuje cukier z silnie przesyconego roztworu. Jest to tzw.dojrzewanie, połączone z krystalizacją w ruchu.Istnieją różne metody postępowania z drugą cukrzycą, z której krystlizacja cukru odbywa się już znacznie trudniej. Wydzielone krzyształy poddaje się znowu odwirowaniu. Na wirówkach otrzymuje się cukier surowy II oraz odciek II, zwany melasem.

Melas stanowi odciek gęsty, ciemno zabarwiony, o współczynniku czystości 60-63. Jakkolwiek melas zawiera jeszcze ok. 50% cukru, to jednak odzyskanie tego cukru na drodze dalszego odparowywania roztworu nie jest możliwe. Melas wykorzystywany jest jako surowiec dla procesu fermentacji alkoholowej, względnie dla odcukrzenia go opracowano specjalne metody. Ogółem biorąc straty cukru w czasie fabrykacji wynoszą 0,8-1% (wysłodki ok. 0,5%, błoto defeko-saturacyjne ok. 0,25%, a dalej straty nieoznaczone, spowodowane przez karmelizację, rozpryskiwanie soku, działanie bakterii etc). Sumarycznie w procesie przeróbki buraków cukrowych otrzymuje się następujące ilości produktów głównych i ubocznych:



Cukier surowy (I i II) poddany być musi procesowi rafinacji, gdyż ma żółtą barwę i jest lepki, wskutek okluzji na kryształach pewnej ilości syropu. Miarę wartości cukru surowego jest tzw. rendement, tj. ilość cukru białego, którą można uzyskać z cukru surowego na drodze rafinacji. Rendement otrzymuje się odejmując od zawartości sacharozy w cukrze surowym, znalezionej metodą polarymetrowania próbki, pięciokrotną zawartość popiołu. Rendement popiołowe zostało przyjęte umownie i daje wartości orientacyjne.

Rafinacja cukru surowego odbywać się może bez ponownego rozpuszczania, bądź przez rozpuszczenie i dalsze dodatkowe zabiegi.

Do oczyszczania bez rozpuszczania nadają się tylko specjalnie czyste gatunki cukru surowego, w postaci dużych kryształów, wolnych od substancji nierozpuszczalnych (kurz, tłuszcz). Rafinacja cukru bez ponownego rozpuszczania odbywa się na wirówkach, przez przemywanie kryształów i usuwanie z nich żółtego syropu za pomocą nasyconych roztworów cukru, zwanych zabiałami. Ostatnie zabielanie odbywa się całkiem czystymi roztworami cukru. Zabiały rozpyla się w wirówce za pomocą dyszy. Zamiast wirówek do zabielania używa się czasem płaskich zbiorników zaopatrzonych w sitowe dno, przez które odsysa się wprowadzane od góry zabiały. Czasem zamiast zabiałów cukrowych używa się do rafinacji cukru na wirówkach mgły wodnej, uzyskiwanej przez rozpylanie wody w specjalnych dyszach (tzw. zabielanie mgłą wodną). Niekiedy też stosuje się zabielanie za pomocą pary. W przypadkach takich pewna ilość kryształów cukru rozpuszcza się w odciekach z wirówki.
Zabielony cukier suszy się "w ruchu" na ogrzewanych od wewnątrz, obracających się bębnach, zwanych granulatorami.

W razie rafinacji cukru przez ponowne rozpuszczanie, cukier rozpuszcza się w czystej wodzie do stężenia ok. 60°Bx, w razie potrzeby dodatkowo defekuje $Ca(OH)_2$ i saturuje CO_2, po czym odbarwia jeszcze za pomocą węgla aktywowanego. Odbarwianie odbywać się może przez sączenie roztworu cukru przez wieże wypełnione ziarnistym węglem aktywowanym, albo też roztwory cukru miesza się z dodatkiem 2-3% sproszkowanego węgla odbarwiającego. Po odbarwieniu zawiesinę węgla odsącza się i węgiel

"wysładza", przez przemywanie wodą. Węgiel regeneruje się przez trawienie kwasem solnym (w celu rozpuszczenia węglanów i fosforanów), a następnie wyprażanie w temp. ok. 500°C bez dostępu powietrza.

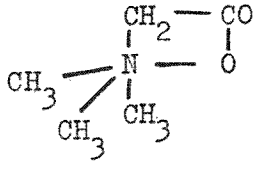
Odbarwiony roztwór cukru (ulep) gotuje się w warnikach po raz drugi na kryształ. Czasem dla uzyskania zupełnie białych kryształów dodaje się do roztworu małych ilości ultramaryny. Gotowanie ulepu do cukrzycy rafinadowej prowadzi się do uzyskania stężenia cukru = 90%.

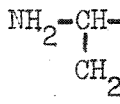
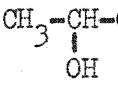
Cukrzyca rafinadowa służy do wyrobu cukru krystalicznego, bądź rafinady w głowach (krystalizacja w formach blaszanych) lub kostkach (krystalizacja w blaszanych, prostokątnych formach na płyty i bloki, które po wysuszeniu tnie się maszynowo na laski, a te rozbija w dalszym ciągu na kostki).

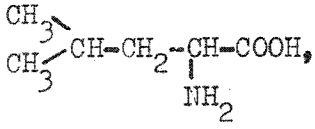
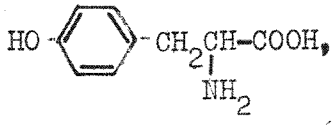
Cukier krystaliczny po zdjęciu z wirówek kieruje się do wyschnięcia na góry cukrowe, po czym przesiewa na sitach segregacyjnych i zaworkowuje.

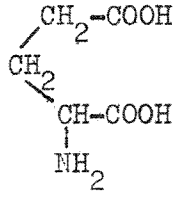
Dobrze rafinowany cukier zawierać może do 99,95% sacharozy.

Bardzo ważnym problemem ekonomicznym jest racjonalne zużytkowanie melasu. Melas zawiera jeszcze ok. 50% sacharozy, która zeń jednak wykrystalizować nie może z powodu nagromadzenia się w nim znacznej ilości niecukrów. Oprócz ok. 50% cukru melas zawiera 18-20% wody, 8-10% soli mineralnych, ok. 22% niecukrów organicznych. W skład tych niecukrów organicznych wchodzą: betaina



kwas asparaginowy  , kwas mlekowy  ,

leucyna  , tyrozyna  ,

kwas glutaminowy  i in.

Ogółem biorąc w melasie znajduje się ok. 2% N.Z soli mineralnych ok. 50% przypada na sole potasowe.

Melas rafinerski zawiera ok. 60% cukru i mniejsze ilości soli.

Jak wspomniano, jednym z najpospolitszych sposobów zużytkowania melasu jest przefermentowanie go na alkohol.Niemniej opracowano też kilka metod odcukrzania melasu:

a) Metoda osmotyczna, opracowana w r.1864 przez Dubrunfaulta, opiera się na procesie dializy. Dializę prowadzono pomiędzy melasem i wodą, poprzez diafragmę z papieru pergaminowego. Do fazy wodnej dyfundowały sole mineralne i cukier, zaś koloidalne niecukry zatrzymywane były przez diafragmę.Proces prowadzono w urządzeniach podobnych do pras filtracyjnych.Uzyskiwany roztwór cukru poddawano zatężeniu do krystalizacji. Sposobem tym ze 100 kg melasu uzykiwano jeszcze dodatkowo ok.17 kg cukru osmozowego i melas końcowy, zużywany po zmieszaniu z wysłodkami jako pasza. Metoda osmotyczna została już dawno zarzucona.

b) Metoda separacyjna Steffena - polega na tym,że odciek I miesza się z nadmiarem sproszkowanego, palonego wapna, a na-

stępnie odsącza cukrzan trójwapniowy, używany dalej do defekacji soku buraczanego rzadkiego. W metodzie tej nie otrzymuje się w ogóle melasu.

c) Metoda strontowa - polega na wytrącaniu na gorąco nierozpuszczalnego w gorącym roztworze $Sr(OH)_2$ cukrzanu dwustrontowego $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$. Melas rozcieńcza się 3-4 krotnie wodą, po czym miesza z taką ilością wodorotlenku strontu, by na 1 mol cukru przypadały 3 mole $Sr(OH)_2$. Po wymieszaniu całość ogrzewa się do wrzenia, aż do wytrącenia cukrzamu, który szybko odsącza się od ługu (w tzw. ssawkach) i przemywa gorącym roztworem $Sr(OH)_2$. Uzyskany cukrzan dwustrontowy zalewa się wodą i chłodzi. Cukrzan ten ulega pod wpływem zimnej wody powolnemu rozkładowi na cukier przechodzący do roztworu wraz z częścią $Sr(OH)_2$ oraz osad krystalicznego wodorotlenku strontowego. Krystalizacja nie może trwać zbyt długo, gdyż istnieje niebezpieczeństwo krystalizacji równoczesnej cukrzanu jednostrontowego.

Roztwór cukru po oddzieleniu od osadu wodorotlenku strontu saturuje się dwutlenkiem węgla. Roztwór cukru idzie do zatężania, wytrącony węglan strontu poddawany jest w piecach na powrót wypalaniu do SrO. Metodą strontową odzyskać można 90% cukru zawartego w melasie.

Ubocznym produktem w tej metodzie jest tzw. wywar melasowy, uzyskiwany przez odparowywanie odcieku po oddzieleniu cukrzanu strontowego. Ze 100 kg melasu otrzymuje się ok.30 kg wywaru, który wykorzystywano dawniej do wyrobu węgla aktywowanego, cyjanków i in.

Jak zaznaczono na początku, drugim, bardzo ważnym surowcem cukrowniczym jest trzcina cukrowa, uprawiana prawie we wszystkich krajach tropikalnych. Trzcina cukrowa należy do rodziny Graminae (trawy). Ma wysokość 2-6 m, średnicę ok. 5 cm. Trzcina cukrowa zawiera średnio 13% cukru. Mimo niższej zawartości cukru uzysk trzciny cukrowej z hektara jest mniej więcej dwukrotnie większy jak buraków i wynosi ok. 50 ton, co w dużej mierze zawdzięcza się wilgotności i żyzności stref zwrotnikowych.

Często produkcja cukru z trzciny cukrowej jest nader prymitywna, choć obecnie egzystuje wiele nowoczesnych zakładów przerabiających trzcinę. Wskutek gorącego klimatu sok trzciny cukrowej szybko się psuje. Sok ten dzięki procesom rozkładowym zawiera zwykle ok. 1% cukru zinwertowanego. Proces przeróbki trzciny cukrowej przedstawia się w skrócie następująco: Trzcinę cukrową tnie się na kawałki, a następnie wytłacza na walcach. Dwukrotne wytłaczanie na prasach walcowych pozwala na uzyskanie soku zawierającego do 80% ogólnej ilości cukru. Zastosowanie procesu dyfuzji do otrzymywania soku z trzciny nie powiodło się (głównie z powodu trudności w uzyskiwaniu krajanki). Wytłoczyny pozostające po wyciśnięciu soku z trzciny, tzw. bagassa, stosowane są jako opał.

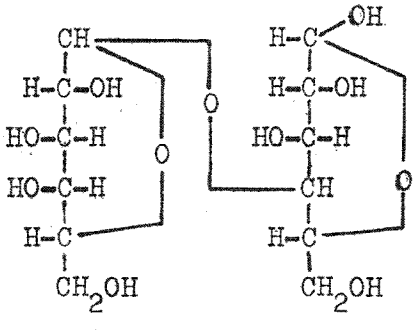
Sok z trzciny cukrowej zadawany jest ok. 0,5%-ami CaO i ogrzewany do wrzenia. Sok w czasie ogrzewania zabarwia się na kolor brunatny. Wydzielające się na powierzchni soku pieniste osady są oddzielane. Sklarowany sok odciąga się i w warnikach gotuje na cukrzycę. Część surowego cukru jest poddawana rafinacji, część idzie bezpośrednio do konsumpcji (masse cuite). Cukier surowy z trzciny cukrowej odznacza się, dzięki

zawartości różnych specyficznych substancji, miłym smakiem i aromatem i jest chętnie spożywany.

Wartościowy produkt uboczny stanowi melas trzcinowy, zawierający obok sacharozy cukier zinwertowany oraz znaczną ilość substancji zapachowych. Melas ten stosowany jest również do bezpośredniej konsumpcji, a ponadto stanowi surowiec do produkcji prawdziwego rumu (rum Jamajka). Rum wyrabia się przez fermentację melasu z trzciny cukrowej. Charakterystyczny smak rumu pochodzi z obecności w nim fuzli szlachetnych, zawartych, względnie tworzących się z melasu trzcinowego podczas jego fermentacji.

W Polsce w r. 1939 czynnych było 61 cukrowni, które wyprodukowały blisko 500 tys. ton cukru. Obecnie roczna produkcja cukru w Polsce wynosi ok. 1 miliona ton.
W r. 1952 światowa produkcja cukru wyniosła blisko 40 milionów ton, z czego na cukier buraczany przypadało ok. 36%, na trzcinowy ok. 64%.

Laktoza



- syn.: cukier mleczny - należy do dwusacharydów. Przedstawia bezbarwne, słodkie ciało (lecz mniej słodkie od sacharozy), dobrze rozpuszczalne w wodzie. Laktoza krystalizuje z 1 cz. H_2O, którą traci przy ogrzewaniu pod próżnią w temp. 70°C. Laktoza jednowodna topi się w 202°C, bezwodna w 223°C. Laktoza jest prawoskrętna. Występuje w odmianie α i β.

Obie odmiany wykazują mutarotację. Odmiana α z $+85^{\circ}$ na $+53^{\circ}$, odmiana β z $+35^{\circ}$ na $+55{,}5^{\circ}$.

Laktoza topiąc się ciemnieje i ulega rozkładowi.

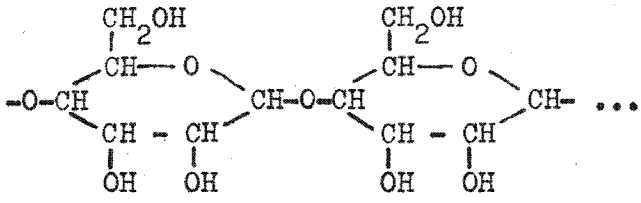
Laktoza poddana hydrolizie rozkłada się dając mieszaninę glukozy i galaktozy. Laktoza działa silnie redukująco. Przy utlenianiu, np. wodą bromową, daje kwas laktobionowy, który przy ogrzewaniu z rozcieńczonymi kwasami rozkłada się na galaktozę i kwas glukonowy.

Laktoza przy ogrzewaniu z bezwodnikiem octowym daje ośmioacetylolaktozę. Laktoza pod wpływem drożdży piwnych i gorzelniczych nie fermentuje, łatwo natomiast fermentuje pod wpływem grzybków używanych do otrzymywania jogurtu i kefiru, ponieważ te zawierają hydrolizujący ją enzym laktazę. Zhydrolizowana laktoza ulega już działaniu zymazy zawartej w drożdżach. Laktoza łatwo fermentuje pod wpływem bakterii fermentacji mlecznej, dając kwas mlekowy.

Laktoza występuje w mleku ssaków: w mleku kobiecym w ilości 6-7%, w mleku krowim w ilości 4-5%. Po oddzieleniu z mleka tłuszczu (śmietanki) i sernika (kazeina) pozostaje tzw. serwatka, zawierająca laktozę, sole mineralne i małe ilości białek. Serwatkę zatęża się pod próżnią do krystalizacji. Surową laktozę rozpuszcza się ponownie, odbarwia na gorąco węglem aktywowanym i po przesączeniu rekrystalizuje.

Laktoza dzięki swym silnym własnościom redukcyjnym używana bywa do srebrzenia zwierciadeł, jako składnik układów redoksowych i in.

Skrobia

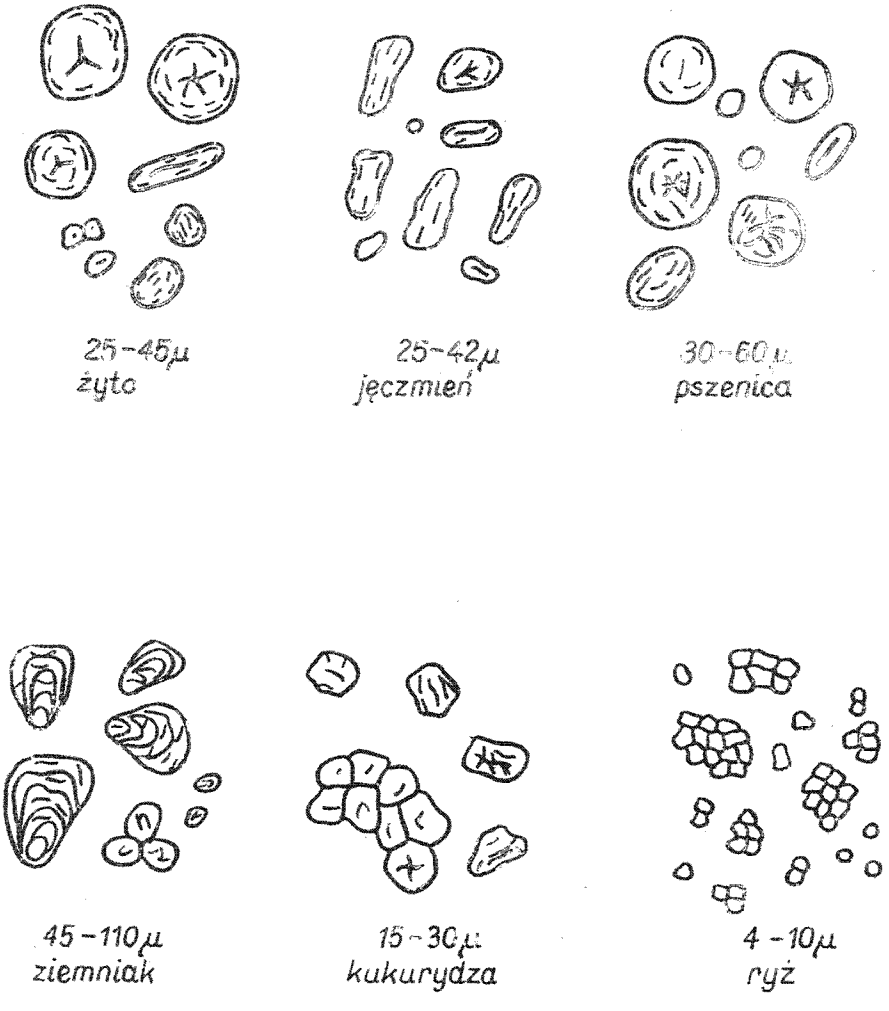


- syn.: krochmal, nazwa łac. amylum, niem. Stärke, ang.starch ros. krachmał - wzór sumaryczny $(C_6H_{10}O_5)_n$ - jest polisacharydem, stanowiącym materiał zapasowy roślin. Tworzy się w roślinach z dwutlenku węgla i wody, na drodze procesu asymilacji, przy współudziale chlorofilu. Skrobia odkładana jest w korzeniach, kłączach, bulwach i nasionach. Najwięcej skrobii zawierają ziarna zbórz, najtańszym jednak jej źródłem w naszych warunkach są ziemniaki, z uwagi na dużą wydajność plonu (zbiór ziemniaków z hektara wynosi 120-150 q).

Poniżej zestawiono zawartość skrobii w różnych materiałach roślinnych

Tabela 13

Rodzaj materiału roślinnego	Zawartość skrobii w %-ach
Ryż	70-75
Pszenica	58-70
Jęczmień	56-66
Owies	50-60
Żyto	51-53
Kukurydza	50-68
Ziemniaki	16-22



Rys. 6. Wygląd i wielkość różnych gatunków skrobii

Zależnie od rodzaju materiału roślinnego ziarna skrobii mają charakterystyczną wielkość i budowę kryształów, co pozwala łatwo na drodze mikroskopowej określić ich pochodzenie. Na rys. 6 przedstawiono pokrój ziarn skrobiowych. Jak widać, szczególnie charakterystyczne są elipsoidalne ziarna skrobii ziemniaczanej, cechujące się typowymi uwarstwieniami.

Skrobia stanowi ciało białe, bez smaku i zapachu. Skrobia nie redukuje płynu Fehlinga i nie reaguje z fenylohydrazyną. Jej ciężar właściwy wynosi ok. 1,65 (w benzynie). Wysuszona skrobia leżąc na powietrzu naciąga 7-12% wody. W wodzie zimnej skrobia się nie rozpuszcza, w temp. 37-57°C pęcznieje, zaś w temp. 55-67°C kleikuje, tj. przechodzi w gęsty, opalizujący roztwór, który po ochłodzeniu zastyga na galaretę. Częściowy rozkład skrobii zainicjowany przy kleikowaniu, przy ogrzewaniu z wodą pod ciśnieniem do 120-130°C posuwa się dalej, dając w efekcie substancję całkowicie w wodzie rozpuszczalną, tzw. skrobię rozpuszczalną lub amylodekstrynę. Z roztworów amylodekstryny (ponad 5%-owych) wydziela się z czasem biała substancja, która jest produktem wtórnej kondensacji klajstru skrobiowego, czyli tzw. reweresji amylodekstryny.

Charakterystyczną reakcją skrobii jest jej reakcja z jodem. Zarówno skrobia jak i amylodekstryny dają z dro-

bnymi ilościami roztworu jodu (w roztworze jodku potasu) niebieskie i niebiesko-fioletowe zabarwienie. Przy ogrzewaniu roztwór traci niebieskie zabarwienie, które po oziębieniu znów się pojawia. Przypuszcza się, że barwna reakcja skrobii z jodem opiera się na zjawisku adsorpcji. Reakcja jodoskrobiowa jest bardzo czuła, dzięki czemu znalazła zastosowanie w analizie przy oznaczeniach jodometrycznych.

Skrobia przy ogrzewaniu z lodowatym kwasem octowym daje trójacetyloskrobię, ze stężonym kwasem azotowym trójnitroskrobię. Udało się również uzyskać pochodne eterowe skrobii. Np. przez metylowanie skrobii za pomocą siarczanu dwumetylu w środowisku alkalicznym otrzymano trójmetyloskrobię

$$/C_6H_7O_2(OCH_3)_3/_n$$

Skrobia ogrzewana z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi ulega dość szybko i łatwo hydrolizie, przy czym hydroliza ta poprzez różne produkty pośrednie daje jako ostateczny produkt d-glukozę. Proces ten można ująć równaniem:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \longrightarrow n\,C_6H_{12}O_6$$

Przy hydrolizie wydajność glukozy może być ilościowa, co dowodzi, że skrobia składa się wyłącznie z reszt glukozowych. Na przebieg hydrolizy skrobii większy wpływ wywiera kwasowość środowiska niż temperatura. Np. przy pH 7-8 nawet w temperaturze 120-160°C hydroliza skrobii jest nieznaczna, natomiast wobec 2%-

ego roztworu HCl już po upływie 1,5 godziny uzyskać można 95% glukozy.

Hydroliza skrobii prowadzi do glukozy poprzez produkty o coraz mniejszej drobinie. Początkowe produkty hydrolizy skrobii mają jeszcze wielki ciężar cząsteczkowy i noszą nazwę dekstryn. Przebieg hydrolizy skrobii kontrolowany być może na podstawie próby jodowej, próby alkoholowej, zmiany redukcyjności roztworu lub zmiany jego skręcalności.

I tak, jak wspomniano, skrobia barwi się z jodem na kolor niebieski, amylodekstryny na kolor niebieski i niebiesko-fioletowy, erytrodekstryny barwią się na kolor czerwony i czerwono-brunatny, produkty natomiast dalszej hydrolizy, jak achrodekstryny (i dalej maltodekstryny) nie dają już reakcji jodoskrobiowej.

Próba alkoholowa polega na badaniu rozpuszczalności hydrolizowanej skrobii w alkoholu. W miarę postępu reakcji wzrasta rozpuszczalność produktów w alkoholu (alkohol dodaje się do hydrolizowanej próbki, aż do uzyskania odpowiedniego stężenia wytrącającego), podobnie wzrasta stopień redukcyjności roztworu (red. odczynnik Fehlinga).

Dobre rezultaty w kontroli przebiegu hydrolizy skrobii daje polarymetryczny pomiar skręcalności roztworu. Skręcalność właściwa skrobii wynosi + 202°, skręcalność glukozy + 52°.

Hydroliza sklajstrowanej skrobii przeprowadzona być też może za pomocą enzymów, np. diastazy (enzym zawarty w kiełkującym jęczmieniu), co wykorzystywane jest w przemyśle gorzelniczym i browarnictwie (patrz etylowy alkohol). Reakcja wobec diastazy nie biegnie jednak do końca, lecz dochodzi tylko do pewnego stanu równowagi, przy czym zatrzymuje się na

stadium dwucukru maltozy. Hydroliza wobec diastazy daje mieszaninę złożoną z 70-80% maltozy i 20-30% dekstryn.

Budowa skrobii i wielkość jej cząsteczki nie jest dokładnie znana i w dziedzinie tej panowało dość dużo rozbieżnych poglądów. Na podstawie przytoczonych poprzednio faktów, W.N. Haworth wyprowadził podany na początku wzór skrobii, w którym ogniwa cukru gronowego połączone są wiązaniami glukozydowymi, przy uwzględnieniu struktury maltozy. W badaniach nad budową skrobii zasługi położyli także Polacy, np. Syniewski (1902). Dłuższy czas istniała niezgodność poglądów co do wielkości drobiny skrobii. Według obecnych zapatrywań (Maquenne) skrobia nie jest substancją jednorodną, ale składa się z dwóch typów ciał: amylozy o ciężarze cząsteczkowym 10 000 - 80 000, zbudowanej z prostych łańcuchów cukrowych, rozpuszczalnej w wodzie bez klajstrowania i dającej z jodem niebieskie zabarwienie, oraz z amylopektyny o ciężarze cząsteczkowym około 300 000 (i wyżej), która składa się z łańcuchów cukrowych silnie rozgałęzionych. Amylopektyna w wodzie klajstruje i z jodem barwi się fioletowo.

Źródłem skrobii są, jak powiedziano, ziemniaki i zboża, przy czym technologia jej otrzymywania opiera się na czynnościach mechanicznych, jak rozdrobnianie, szlamowanie, przemywanie, dekantacja, suszenie.

Skrobia w formie niewyodrębnionej znajduje na wielką skalę zastosowanie jako podstawowy surowiec w przemyśle gorzelniczym i piwowarskim. Skrobia używana jest w przemyśle spożywczym do otrzymywania cukru gronowego, przyrządzania kisielów i budyni, używana jest do usztywniania bielizny i tkanin, służy jako dodatek przy wyrobie papieru. Skrobia ziemniaczana sto-

sowana jest do wyrobu dekstryn, skrobia ryżowa służy do wyrobu pudru etc.

Dekstryny

- stanowią produkt częściowej hydrolizy, względnie degradacji skrobii. Produkcja dekstryny zainicjowana została w r. 1804 i miała dostarczyć namiastki importowanej z krajów tropikalnych gumy arabskiej. Dekstryny handlowe nie są produktami jednorodnymi chemicznie, lecz stanowią mieszaninę wielu ciał, gdyż proces hydrolizy i depolimeryzacji skrobii nie przebiega skokowo, ale w sposób ciągły. Powoduje to, że występują w nich różne produkty hydrolizy skrobii (amylodekstryny, erytrodekstryny, achrodekstryny, maltodekstryny, maltoza, glukoza) i bliżej niezbadane produkty jej rozkładu. W dekstrynach występować mogą również produkty rewersji niższych elementów pochodzących z hydrolizy surowca skrobiowego.

Dekstryny rozpuszczają się w wodzie w różnym stopniu, zależnie od gatunku. Barwią się z jodem na kolor czerwono-brunatny. Dekstryny handlowe wykazują skręcalność światła spolaryzowanego n_D^{20} = ok. 190-200°. Handlowe dekstryny zawierają ok. 60% właściwych dekstryn, obok 5-10% wody, 3-10% cukrów, 0-3% skrobii, 0,5% popiołu i 10-15% innych substancji rozpuszczalnych.

Dekstryny otrzymuje się ze skrobii (zwykle ziemniaczanej) na drodze czysto termicznej, przez prażenie w temp. ok. 200° (przez okres ok. 2 godzin), bądź przez ogrzewanie skrobii do ok. 100°C z dodatkiem 0,1-0,2% kwasu solnego, azotowego lub ich mieszaniny. Dzięki obecności kwasów proces dekstrynizacji

trwa znacznie krócej. W czasie ogrzewania odbywa się początkowo hydroliza skrobii, a później, po wyczerpaniu wilgoci układu, następuje częściowy rozkład i odszczepianie bocznych łańcuchów amylopektyn (patrz: skrobia), co powoduje wybitny spadek lepkości produktu. W czasie dekstrynizacji (zwłaszcza termicznej) zaobserwowano odszczepianie się z drobin skrobii grup hydroksylowych. Surowe dekstryny są bardzo higroskopijne i muszą być przed pakowaniem sztucznie nawilgocone do zawartości ok. 10% wody. Dekstryny uzyskiwane na drodze czysto termicznej noszą nazwę dekstryn palonych, otrzymywane zaś przez hydrolizę skrobii w obecności drobnych ilości kwasów, zwane są dekstrynami kwasowymi.

Dekstryny, zależnie od wyglądu, dzielą się na białe i żółte. Dekstryny żółte, wskutek dalej posuniętego rozkładu cząsteczek skrobiowych (barwę swą zawdzięczają częściowej karmelizacji produktu) odznaczają się lepszą rozpuszczalnością w wodzie.

Dekstryny uzyskiwane być też mogą metodami enzymatycznymi (przy użyciu diastazy), choć te posiadają pomniejsze znaczenie.

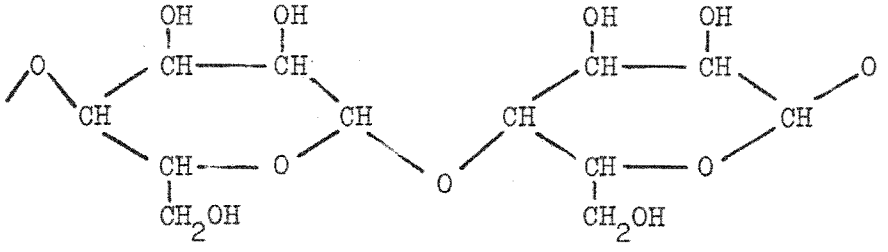
Dekstryny występują w handlu w postaci proszków lub w postaci ziarnistej.

Dekstrynę w formie ziarnistej otrzymuje się przez rozpuszczenie produktów dekstrynizacji w wodzie, odbarwienie roztworu za pomocą węgla aktywowanego, sączenie i próżniowe odparowywanie. Zestaloną masę kruszy się na ziarna.

Dekstryny znajdują zastosowanie w przemyśle papierniczym i introligatorstwie do klejenia papierów, używane są w przemyśle tekstylnym przy apreturowaniu i drukowaniu tkanin, znaj-

dują zastosowanie przy produkcji zapałek, atramentów, farb drukarskich i mydeł. Pewną rolę odgrywają też w przemyśle farmaceutycznym i fotograficznym.

Celuloza



- wzór sumaryczny $(C_6H_{10}O_5)_x$, syn. błonnik - jest polisacharydem złożonym z reszt glukozy. Gęstość celulozy wynosi ok.1,5, twardość 2,5 (skala Mohsa), ciepło właśc. ok. 0,32 kcal/kg,^oC, przewodnictwo cieplne 0,054 kcal/m,^oC,h, stała dielektryczna ok. 7, wartość opałowa ok. 4200 kcal/kg. W temp. ok.150^oC rozpoczyna się już rozkład termiczny celulozy. Celuloza stanowi podstawowy budulec, zasadniczy element, z którego zbudowana jest tkanka roślinna. Celuloza nienaruszona, taka jaka znajduje się w tkance roślinnej, składa się z 5000-10000 skondensowanych ogniw glukozy i jej ciężar drobinowy wynosi do około 1 620 000. Niepodobna uzyskać z tkanki roślinnej czystą, nienaruszoną celulozę. Celuloza uzyskana z materiału roślinnego na drodze różnych zabiegów jest częściowo zdepolimeryzowana, przy czym stopień depolimeryzacji zależy od rodzaju stosowanej metody i warunków. Celuloza jaką się otrzymuje w technice składa się już tylko najwyżej z 3000 reszt glukozowych (ciężar molek. ok. 480 000). Celuloza nie jest substancją jednorodną. Oprócz właściwej, tzw. α-celulozy, w skład celulozy

wchodzą jeszcze tzw. hemicelulozy, odznaczające się małym stopniem spolimeryzowania (zawierają poniżej 200 reszt glukozydowych) i wykazujące cechę rozpuszczalności w stężonych alkaliach. Z roztworów hemiceluloz w alkaliach wytrącić można za pomocą kwasów β-celulozę, podczas gdy γ-celuloza pozostaje w roztworze. Zawartość hemiceluloz w celulozie występującej w przyrodzie wynosi kilka do kilkunastu procent. Celulozie w tkance roślinnej towarzyszą substancje ligninowe, pentozany, gumy, żywice, woski, tłuszcze, sole mineralne, woda. Poniżej zestawiono zawartość celulozy i najważniejszych towarzyszących jej substancji w niektórych materiałach roślinnych.

Tabela 14

	% celulozy	% ligniny	% pentozanów
Bawełna	91,2	-	-
Len	82,0	2,7	2,0
Konopie "Manilla"	79,3	5,2	5,5
Juta	64,0	21,0	15,0
Świerk	57,5	28,3	11,3
Sosna	54,2	26,3	11,0
Buk	53,5	22,5	24,8
Brzoza	45,3	19,5	27,1
Słoma jęczmienna	48,3	16,4	31,9
" owsiana	43,8	18,5	22,8
" żytnia	36,3	11,3	24,0
" pszeniczna	36,7	16,3	28,4

Celuloza jest stałym koloidem o włóknistej budowie (długość włókien 1-50 mm, średnica 0,01-0,07 mm). Celuloza, jak wspomniano, jest najwyższym policukrem, który w przeciwieństwie do skrobii nie daje już reakcji barwnych z jodem. Hydrolizie ulega dość trudno. Bez hydrolizy nie rozpuszcza się w wodzie, kwasach, zasadach, ani rozpuszczalnikach organicznych. Celuloza ulega jedynie rozpuszczaniu pod wpływem tzw. odczynnika Schweizera (amoniakalny roztwór tlenku miedzi) lub roztworu $ZnCl_2$ w kwasie solnym. Rozpuszczaniu towarzyszy jednak mniej lub więcej posunięta hydroliza. Zdolność rozpuszczania się celulozy niezmienionej w odczynniku Schweizera posłużyła do opracowania jednej z metod produkcji sztucznego jedwabiu (syst. Pauly). Z roztworów tych celulozę wydzielić można przez zakwaszenie lub rozcieńczenie. Celuloza pod wpływem kwasów przechodzi w hydrocelulozę, ciało wchodzące łatwiej w działania chemiczne. Hydroceluloza powstaje przy pH 1-2. Powstawaniu jej towarzyszy często pękanie mostka tlenowego w łańcuchu. Na zimno w stężonym kwasie siarkowym (>69%) celuloza pęcznieje, po czym tworzy gęstą, ciągliwą masę, z której woda wydziela związek podobny do skrobi, tzw. amyloid, barwiący się już z jodem na niebiesko. Celuloza ogrzewana z kwasem siarkowym hydrolizuje dając glukozę. Celuloza stanowi główny czynnik pokarmowy zwierząt roślinożernych, przy czym w organiźmie tych zwierząt ulega hydrolizie pod wpływem odnośnych enzymów (celulaza).

Bezwodnik octowy w odpowiednich warunkach daje z celulozą pochodne acetylowe (acetyloceluloza). Pod wpływem mieszaniny nitrującej celuloza przechodzi w mono, dwu lub trójnitrocelulozę (trójazotan), która rozpuszcza się w acetonie i służy do produkcji jedwabiu sztucznego, kolodium, celuloidu, bawełny

strzelniczej i in. Celuloza wrażliwa jest na działanie światła, wody (pęcznienie i zmniejszenie wytrzymałości mechan.) i tlenu. Niektóre mikroorganizmy mogą celulozę rozkładać bez udziału powietrza, z wydzieleniem wodoru, bezwodnika węglowego, metanu, kwasu octowego, masłowego etc.

Celuloza napęczniała i wysuszona z pewną zawartością kwasów jest krucha. Rozcieńczone alkalia celulozy właściwej nie zmieniają, więcej stężone (15-20%-owe) przeprowadzają ją w alkalicelulozę, substancję o dużej reaktywności. Alkaliceluloza łączy się z CS_2 tworząc tzw. wiskozę, czyli ksantogenian celulozy. Wiskoza służy do produkcji sztucznego jedwabiu. Alkaliceluloza z chlorkami alkilowymi daje etery (metoksyceluloza, etoksyceluloza). Proces obróbki celulozy za pomocą stężonych alkaliów nosi nazwę merceryzacji. Środki utleniające mogą przeprowadzić celulozę w oksycelulozę, rozpuszczalną w alkaliach. Tworzenie oksycelulozy w tkaninach bawełnianych i lnianych powoduje ich osłabienie i nietrwałość wobec alkalicznych środków myjących.

Najczystsza celuloza znajduje się w bawełnie, przy czym ma ona najdłuższe włókna (do 50 mm). Włókna te w postaci włosków stanowiących pojedyncze komórki są wewnątrz puste i zaostrzone z obu końców. Ze względu na znaczną długość dają się prząść i stanowią najważniejszy surowiec przemysłu włókienniczego. Celuloza lnu i konopi ma również długie komórki, ale jest zanieczyszczona substancjami zdrewniałymi i wymaga bardziej skomplikowanych zabiegów oczyszczających. Celuloza drzewna posiada zbyt krótkie włókna (do 5 mm), nie nadające się do przędzenia i służy głównie do wyrobu papieru.

Abstrahując od żywic, tłuszczów, pentozanów i in. najważniejszym i najtrudniejszym do usunięcia zanieczyszczeniem celulozy drzewnej (też celulozy ze słomy) są substancje ligninowe. Przedstawiają się one w postaci inkrustacji, które występując w większych ilościach otaczają włókna celulozowe, stanowiąc właściwą masę drzewną. Substancje ligninowe są bezpostaciowe i przypuszczalnie składają się z wielkocząsteczkowych produktów kondensacji alkoholu koniferylowego i oksykoniferylowego z licznymi grupami metoksylowymi.

Najczęściej spotykanym rodzajem celulozy przemysłowej jest bibuła, która stanowi najprostszy produkt przemysłu papierniczego i przedstawia bardzo czystą celulozę, która jednak jest już dość mocno zhydrolizowana, na skutek silnego bielenia i wytrawiania. Bibuła stosowana bywa jako surowiec celulozowy w przemyśle chemicznym.

W celu otrzymania czystej celulozy, z materiałów roślinnych należy usunąć substancje ligninowe, co zależnie od rodzaju surowca rozwiązane być może w skali przemysłowej kilkoma metodami:

1. Bawełna naturalna, stanowiąca najczystszą postać celulozy występującej w przyrodzie, poddawana jest najpierw oczyszczaniu mechanicznemu, dla oddzielenia włókien od innych części roślinnych, kamieni itp. Następnie włókna wygotowuje się z 1%-owym roztworem NaOH celem usunięcia tłuszczów, a wreszcie wytrawioną ługiem bawełnę wybiela się za pomocą 0,1%-ego roztworu podchlorynów. Po dokładnym wypłukaniu wodą, materiał jest suszony pod próżnią. Celuloza z bawełny jako najczystsza i stanowi surowiec dla przemysłu tekstylnego i chemicznego.

2. Celuloza z lnu i konopi stosowana jest niemal wyłącznie w przemyśle tekstylnym. Odpadki w postaci szmat używane są do wyrobu lepszych gatunków papieru.

W celu wyodrębnienia włókien celulozowych posługują się najczęściej metodą biologiczną. Słomę lnianą poddaje się tzw.roszeniu, tj. moczeniu przez pewien okres czasu w wodzie (rzeki, stawy lub sztuczne zbiorniki). W trakcie roszenia na powierzchni łodyg rozwijają się bakterie tlenowe i beztlenowe, które powodują rozpuszczanie substancji zlepiających włókna. Wodę w zbiornikach sztucznych podgrzewa się do 35°C dla przyspieszenia procesu. Po ukończeniu roszenia i wysuszeniu, len poddaje się międleniu na specjalnie wygarbionych walcach i trzepaniu, co ma na celu zupełne rozluźnienie włókien i usunięcie paździerzy. Włókno po wyczesaniu służyć już może do przędzenia i tkania szarego płótna. Dla otrzymania lnu całkiem białego materiał poddawany jest jeszcze zabiegom wybielającym.

3. Celuloza drzewna otrzymywana jest z odartych z kory kręglaków, najczęściej sosnowych (drzewo liściaste ma krótsze włókno). Polana rozdrabnia się i miele na mokro pomiędzy kamiennymi żarnami. Miazga drzewna przeciskana jest przez sita. Części grubsze, zatrzymane na sitach, wracają powtórnie na żarna. Często drewno przed zmieleniem poddaje się działaniu przegrzanej pary wodnej. Surowa miazga drzewna składająca się z krótkich włókien służy co najwyżej do wyrobu najgorszych gatunków papieru pakunkowego lub tektury, dla innych celów natomiast poddawana jest operacjom zmierzającym do wyeliminowania części ikrustujących włókna celulozowe. Istnieje kilka metod realizacji tego zamierzenia:

a) Metoda siarczynowa - wynaleziona w r. 1866 przez Tilghmanna, polega na rozpuszczeniu ligniny za pomocą roztworu kwaśnego siarczynu wapniowego, tzw. ługu siarczynowego lub ługu sulfitowego. Lignina przy tym przechodzi w rozpuszczalne sole kwasów ligninosulfonowych. Przy rozpuszczaniu ligniny następuje również jej częściowa hydroliza i rozkład. Dla otrzymania ługu siarczynowego nasycano we wieżach wapno dwutlenkiem siarki, uzyskiwanym z pieców pirytowych (podobnie jak przy produkcji H_2SO_4) lub przez spalanie siarki. Zamiast nasycania wapna prowadzi się dziś nasycanie mleka wapiennego, co jest znacznie wygodniejsze. Stężenie ługu siarczynowego bada się przez miareczkowanie kwasu siarkawego jodem. Jeden litr roztworu powinien zawierać 30-40 g kwasu siarkawego, przy czym 25-30% tej ilości związana jest z wapnem. Na 1 m^3 drewna zużywa się ok. 1,2 m^3 ługu sulfitowego. Gotowanie miazgi drzewnej z siarczynem odbywa się w warnikach stojących lub częściej leżących, pojemności 120-350 m^3, które zbudowane są z blachy stalowej i wewnątrz wyłożone są materiałami ceramicznymi, związanymi kwasoodpornymi kitami.

Dla ochrony ścianek autoklawu przed korodującym działaniem ługów stosuje się też wykładki ołowiane, choć ołów jako materiał miękki łatwo ulega erozji. W dolnej części kotła umieszczone są miedziane rury grzewcze. Do temperatury 110°C drewno jedynie pęcznieje pod wpływem ługów siarczynowych i dopiero powyżej tej granicy lignina ulega zaatakowaniu. Rozpuszczania nie należy prowadzić zbyt gwałtownie, gdyż cząstki ligniny otaczając włókno celulozowe chronią je równocześnie niemal do ostatniej chwili przed działaniem ługów. Celuloza pod wpływem ługów też ulega w ostrzejszych nieco warunkach częściowemu roz-

puszczaniu i hydrolizie. Według przepisu podanego jeszcze przez Mitscherlicha gotowanie miazgi w warniku odbywa się za pomocą pary (przeponowo) w temp. 115-130°C, pod ciśn.2,5-4 at, zależnie od ilości w ługach wolnego SO_2. Gotowanie jednego ładunku trwa 24-48 godzin. Według metody Ritter-Kellnera ogrzewanie autoklawów prowadzi się bezpośrednio żywą parą, co pociąga za sobą rozcieńczanie ługu. W tym wypadku stosuje się nieco wyższą temperaturę (140-150°C), przy ciśn. 4-6 at. Podług metody Ritter-Kellnera czas gotowania zostaje skrócony do 8-15 godzin, ale wydajność celulozy jest przy tym mniejsza oraz otrzymana celuloza jest słabsza mechanicznie, wskutek dalej posuniętej degradacji. Po ukończeniu procesu gotowania niweluje się ciśnienie, nadmiar SO_2 zawraca się do wież adsorpcyjno-kondensacyjnych, brunatno zabarwiony ług posulfitowy odpuszcza się, zaś celulozę wymywa się dokładnie wodą. Ługi posulfitowe otrzymywane przez przemysł celulozowy w olbrzymich ilościach, zawierają oprócz rozpuszczonej ligniny glukozę (z hydrolizy celulozy), hemicelulozy, mannozę, kwas garbnikowy, związki azotowe i in. Ługi te stanowią kłopotliwy odpadek. Ługi po zobojętnieniu odpuszcza się najczęściej do rzek, choć gdzieniegdzie wykorzystują je np. do wyrobu kleju lub zawarte w nich w ilości 1-1,5% cukry odfermentowują na spirytus.

Wymytą celulozę z warników rozgniata się dalej na walcach, rozwłóknia w kalandrach młynowych, wreszcie nieotwarte części drewna usuwa się za pomocą walców sitowych. Odmyta celuloza choć prawie już całkiem biała przechodzi jeszcze w specjalnych holendrach bielarskich dodatkowy proces bielenia, który też usuwa resztki ligniny. Dla ochrony celulozy, przed utlenieniem i rozkładem bielenie prowadzi się przy pH 8, z użyciem 0,1%-

ego roztworu podchlorynu wapnia lub np. chlorynu sodu $NaClO_2$. Bielenie odbywa się w temp. 35-45°C przez okres ok. 5 godzin. W trakcie bielenia kontroluje się stale pH i w razie potrzeby dodatkowo alkalizuje. Wybieloną i po raz wtóry przemytą celulozę formuje się na sitach w grubą bibułę i suszy na ogrzewanych walcach. Średnio biorąc z 1 m^3 drewna sosnowego otrzymuje się 140-160 kg suchej celulozy. Celuloza nie powinna z alkoholowym roztworem floroglucyny w obecności stężonego HCl dawać czerwonego zabarwienia, które świadczy w obecności ligniny (lignina też z roztworem siarczanu aniliny daje charakterystyczne zabarwienie żółte).

Obecnie w przemyśle celulozowym istnieją tendencje do zastąpienia przy gotowaniu miazgi drzewnej siarczynu wapnia siarczynem magnezu.

b) Metoda siarczanowa - polega na gotowaniu miazgi drzewnej z tzw. ługiem białym, zawierającym NaOH i Na_2S. Jest to więc metoda alkaliczna. Zużyte ługi warzelne regeneruje się przez odparowanie do sucha i wyprażenie pozostałości z Na_2SO_4. (Węgiel pochodzący ze zwęglenia substancji organicznych redukuje Na_2SO_4 do Na_2S). Zregenerowane ługi zawierają obok NaOH i Na_2S domieszki Na_2SO_4, Na_2CO_3 i in. Metoda siarczanowa pozwala obniżyć koszty procesu, ujemną jednak jej stroną jest wywiązywanie się podczas gotowania i prażenia pozostałości złowonnych gazów, zawierających różne związki siarkowe (merkaptany, H_2S i in.) Celuloza siarczanowa jest miększa jak siarczynowa, jest jednak równocześnie mniej wytrzymała mechanicznie.

4) Celuloza ze słomy - nie może być otrzymywana sposobem siarczynowym, gdyż znaczna zawartość krzemionki w słomie utru-

dnia zastosowanie tej metody. Ług sodowy w wyższej temperaturze z łatwością rozpuszcza substancje zdrewniałe, przy czym rozkład ich jest tu dalej posunięty, niż przy użyciu ługów sulfitowych. Wskutek ostrzejszych warunków i sama celuloza ulega silniejszemu rozkładowi, dzięki czemu wydajność wynosi zaledwie 30-35%. Celuloza otrzymywana ze słomy tą metodą jest miękka i mało wytrzymała. Produkcję celulozy ze słomy prowadzi się w ten sposób, że sieczkę miesza się z roztworem ługu sodowego i następnie ogrzewa w autoklawach w temp. ok.170°C, pod ciśn. 7-8 at, w przeciągu ok. 7 godzin. Na 1000 kg słomy stosuje się ok. 2500 l 6-8%-ego ługu. Celuloza ze słomy musi być poddawana starannemu płukaniu i bieleniu. Ług jest regenerowany przez podgęszczenie w wyparkach i wyżarzenie (spalenie) w piecach płomiennych. Popiół wyługowuje się wodą i utworzony węglan sodu poddaje się kaustyfikacji za pomocą mleka wapiennego. Opisana metoda produkcji celulozy nosi nazwę, metody sodowej lub natronowej.

Celuloza znajduje wszechstronne zastosowanie i trudno sobie bez niej wyobrazić bieg dzisiejszego życia. Największe ilości celulozy zużywane są do wyrobu różnych gatunków papieru. Dalej celuloza stosowana jest do produkcji materiałów wybuchowych (nitroceluloza), jedwabiu sztucznego, wysokowartościowych lakierów (acetyloceluloza), mas plastycznych (celuloid, etyloid, etyloceluloza i in.) etc.

NADTLENKI ORGANICZNE

Przykłady ważniejszych indywiduów

Nadtlenek benzoilu

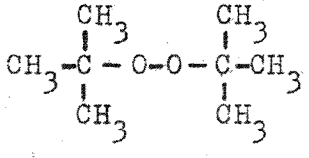
$C_6H_5-CO-O-O-COC_6H_5$ - stanowi bezbarwną substancję, pozbawioną smaku i zapachu. Temp. topn.106°C (z rozkł.). Związek jest nierozpuszczalny w wodzie, słabo rozpuszczalny w alkoholu, dobrze w większości innych rozpuszczalników organicznych. Nadtlenek benzoilu jest silnym środkiem utleniającym. W pewnych wypadkach rozkładać się może w sposób wybuchowy. Przy ostrożnym ogrzewaniu pod ciśnieniem rozkłada się dając głównie CO_2 i dwufenyl.

Nadtlenek benzoilu otrzymuje się z chlorku benzoilu, przez utlenianie za pomocą wody utlenionej:
28 cz. chlorku benzoilu ochładza się do 0°C i mieszając wkrapla doń mieszaninę 130 cz. 3%-owej wody utlenionej i 28 cz. 33%-ego NaOH. Układ należy przez cały czas intensywnie chłodzić (temp. nie wyżej 5-10°C). Wodę utlenioną wraz z ługiem dodaje się powoli i stopniowo. Mieszanie kontynuuje się do zaniku zapachu chlorku benzoilu. Wydzielony osad odsącza się i przemywa zimną wodą. W razie potrzeby produkt miele się i rozciera na mokro (bądź w benzenie). W warunkach przemysłowych rozdrabnianie prowadzi się na mokro w drewnianych bębnach, z użyciem porcelanowych kul. Produkt po wysuszeniu na powie-

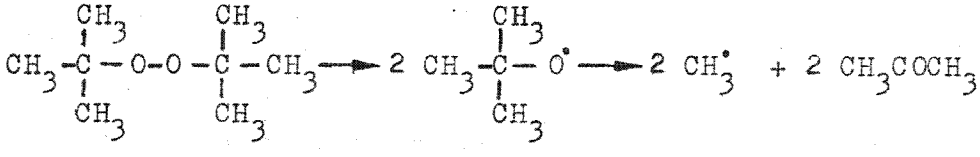
trzu, dla całkowitego oczyszczenia przekrystalizować można z metanolu.

Nadtlenek benzoilu znajduje zastosowanie jako bardzo aktywny katalizator do szeregu procesów polimeryzacyjnych w przemyśle tworzyw sztucznych. Poza tym nadtlenek benzoilu używany jest do bielenia olejów, tłuszczów, do dezynfekcji zbóż siewnych etc.

Nadtlenek III-rzędowego butylu



- stanowi bezbarwną ciecz o temp. wrz. 109°C, temp. wrz./$_{20}$ 12-13°C, d_{20} 0,795, n_D^{20} 1,3863. Związek nie daje normalnych reakcji na nadtlenki, katalizuje jednak polimeryzację monomerów winylowych. Nadtlenek III-rzęd. butylu przy ogrzewaniu do 190-200°C (a w obecności katalizatorów w temperaturze niższej) rozkłada się według schematu:



Nadtlenek izobutylu otrzymać można z III-rzędowego alkoholu izobutylowego, przez utlenianie za pomocą wody utlenionej:

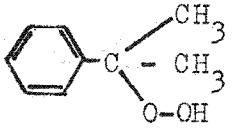
37 g III-rzędowego alkoholu izobutylowego i 23 g 70%-ego H_2SO_4 ochładza się do -2°C i następnie energicznie mieszając wkrapla się równocześnie w przeciągu 1-2 godzin 21 g 27%-owej wody utlenionej i 64 g stężonego H_2SO_4 (1,84).

Po wkropleniu całość miesza się przez 2 godziny, po czym w rozdzielaczu oddziela górną warstwę. Wydajność ok.55%.

Przy zmianie warunków reakcji produkt zawierać może domieszki wodoronadtlenku izobutylu $(CH_3)_3C-OOH$, który jest substancją silnie wybuchową. Wodoronadtlenek usunięty być może przez ekstrakcję 50%-owym roztworem NaOH. Z ekstraktu można go później na powrót wydzielić przez zakwaszenie kwasem siarkowym.

Nadtlenek III-rzęd. butylu znajduje zastosowanie jako inicjator do polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych oraz surowiec pomocniczy do przeprowadzania procesu polirekombinacji różnych związków.

Wodoronadtlenek kumenu



- przedstawia w stanie czystym bezbarwną, oleistą ciecz o zapachu przypominającym nieco ozon. Produkt techniczny ma zwykle zabarwienie żółto-zielone. Związek trudno rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Wodoronadtlenek działa na skórę parząco, podobnie jak perhydrol. Pary wodoronadtlenku są palne i toksyczne. Wodoronadtlenek jest jednak związkiem trudnolotnym. Jest na ogół związkiem trwałym i w temperaturze pokojowej może być przechowywany bez obawy o rozkład. W stanie czystym rozkłada się ewidentnie w temp. ok. 150°C, produkt techniczny w temp. ok. 130°C. Tlenki metaliczne obniżają temperaturę rozkładu wodoronadtlenku kumenu i np. wobec tlenków żelaza przebiegać on może oko-

ło 110°C. Przy termicznym rozkładzie wodoronadtlenku kumenu powstaje acetofenon i dwumetylofenylokarbinol.

Wodoronadtlenek kumenu tworzy z alkaliami sole, dobrze rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Sól sodowa wodoronadtlenku krystalizuje z 6 cz. H_2O. Sól ta przy ogrzewaniu rozkładać się może wybuchowo.

Wodoronadtlenek kumenu przy mieszaniu i ogrzewaniu z rozcieńczonym kwasem siarkowym rozkłada się na fenol i aceton (patrz: fenol).

Wodoronadtlenek kumenu otrzymywany jest na drodze bezpośredniej reakcji utleniania kumenu powietrzem, powietrzem wzbogaconym w tlen (do ok. 50%) lub rzadko czystym tlenem (niebezpieczne). Warunkiem osiągnięcia dobrych wydajności jest duża czystość kumenu.

Utlenianie kumenu prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, w aparatach zbudowanych ze szkła lub ze stali kwasoodpornej (dla uniknięcia katalizowania reakcji rozkładu). Reaktor wyposażony jest w płaszcz ogrzewczo-chłodzący. Utlenianie kumenu prowadzi się w temp. 110-115°C (temperatury wyższe powodują zmniejszenie wydajności wskutek częściowego rozkładu produktu). Powietrze wdmuchuje się do kolumny poprzez porowate dno wykonane ze spieku szklanego. Intensywność barbotowanego przez układ powietrza wynosi 2,5-3 l na litr kumenu i minutę. W czasie utleniania do kolumny reakcyjnej co 4 godziny wprowadza się katalizator w postaci rozcieńczonego, ok. 2%-ego roztworu NaOH. Katalizator za każdym razem dodawany jest w porcjach wynoszących ok. 0,5%, licząc na ilość utleniane-

go kumenu. Większe ilości NaOH są szkodliwe. Alkaliczny katalizator działa przypuszczalnie w sensie zobojętniania wolnych, powstających ubocznie kwasów, które katalizują rozkład wodoronadtlenku. W obecności katalizatora prowadzi się utlenianie przez okres ok. 12 godzin, do uzyskania stężenia wodoronadtlenku = ok. 28-30%. Wodoronadtlenek oznacza się metodą jodometryczną. Dalsze prowadzenie utleniania w podanych warunkach jest niecelowe, gdyż z powodu rozkładu wydajność produktu nie zwiększa się.

Wodoronadtlenek kumenu z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębniony być może dwoma metodami: a) przez wytrącenie w postaci soli sodowej i b) przez oddestylowanie pod ciśnieniem absolutnym rzędu 10-30 mm Hg w temp. 92-95°C nieprzereagowanego kumenu.

Według metody pierwszej, do ochłodzonego i intensywnie mieszanego układu wprowadza się porcjami obliczoną stechiometrycznie ilość 25-30%-ego roztworu NaOH. Wydzielające się kryształy soli sodowej wodoronadtlenku odsącza się, a następnie rozpuszcza w czystej wodzie, oddziela od części oleistych, po czym całość saturuje dwutlenkiem węgla. Uwolniony wodoronadtlenek oddziela się od fazy wodnej, osusza za pomocą wyprażonego siarczanu sodowego i po przefiltrowaniu magazynuje w balonach szklanych. Metodą tą otrzymać można wodoronadtlenek o czystości 92-96%.
Metodą destylacji otrzymuje się wodoronadtlenek z większą wydajnością, ale o niższym stopniu czystości (78-80%).

Wodoronadtlenek kumenu stanowi półprodukt w kumenowej metodzie otrzymywania fenolu (patrz tamże). Poza tym stanowi aktywny katalizator polimeryzacji monomerów winylowych. Związek znalazł na dużą skalę zastosowanie przy polimeryzacji butadienu w przemyśle kauczuku syntetycznego.

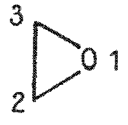
ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE ZAWIERAJĄCE W PIERŚCIENIU TLEN

Związki heterocykliczne zawierające w pierścieniu tlen traktowane być mogą w pewnych wypadkach jako etery wewnętrzne odpowiednich dioli lub dienoli, bądź też stanowić mogą etery zewnętrzne najprostszych dioli (np. dioksan). Do tej grupy związków zaliczyć też można cykliczne nadtlenki.

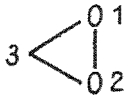
Niektóre z rzeczonych połączeń oprócz tlenu w pierścieniu zawierać mogą i inne heteroatomy, np azot. Tymi jednak związkami nie będziemy się tu zajmować.

Szereg związków z omawianej grupy ma szczególne znaczenie techniczne (np. tlenek etylenu, czterowodorofuran), inne występując w przyrodzie odgrywają ważną rolę w świecie roślinnym.

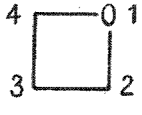
Do podstawowych związków grupy heterocykli tlenowych należą:



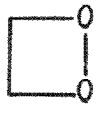
oksiran
(tlenek etylenu)



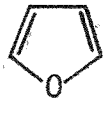
dioksiran



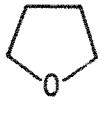
oksetan



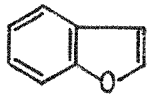
dioksetan



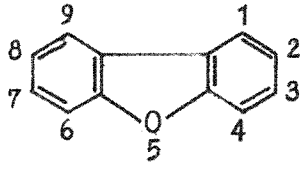
oksol
(furan)



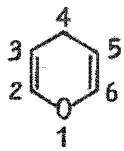
oksolan
(czterowodorofuran)



kumaron

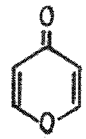


tlenek dwufenylenowy

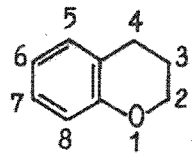


oksyn
(γ-piran znany tylko w postaci pochodnych)

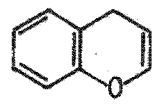
oksan
(czterowodoropiran)



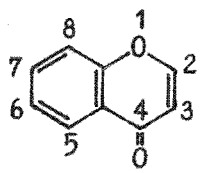
γ-piron



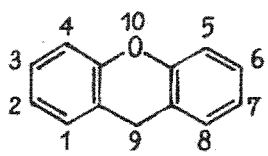
chroman



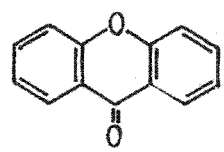
chromen



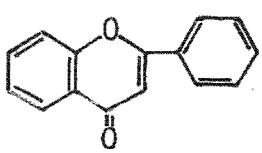
chromon



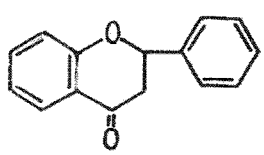
ksanten



ksanton

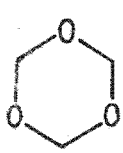


flawon

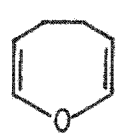


flawanon

dioksan

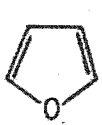


trioksan



oksepin

Furan

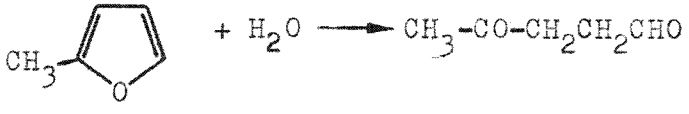


- zwany dawniej furfuranem, stanowi bezbarwną ciecz o temp. wrz. 32°C, temp. krzepn. -86°C, d_{20} 0,936, n_D^{20} 1,4216. Związek łatwo rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Barwi drewienko sosnowe zwilżone kwasem solnym szmaragdowo.

Furan pod wpływem kwasu solnego przekształca się w brunatną żywicę.

Furan poddany katalitycznemu uwodornieniu przechodzi w czterowodorofuran, technicznie ważny rozpuszczalnik i surowiec do syntezy 1,4-dwuchlorobutanu, a dalej dwunitrylu kwasu adypinowego.

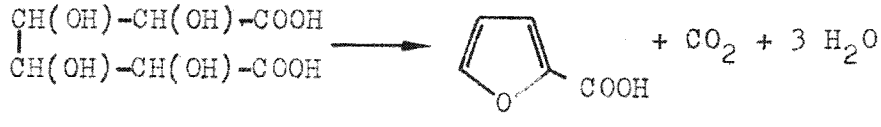
Metylową pochodną furanu jest sylwan (α-metylofuran), bezbarwny olej o temp. wrz. 65°C i przyjemnej woni. Sylwan ogrzewany z kwasem solnym przyłącza cząsteczkę wody, dając aldehyd lewulinowy:

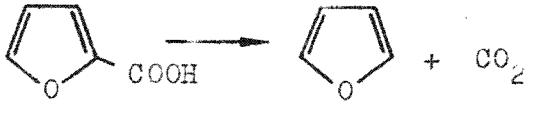


Ważną pochodną furanu jest furfurol (patrz tamże).

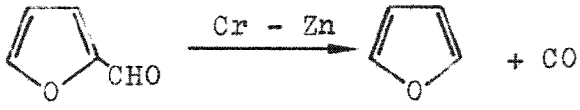
Furan występuje w produktach destylacji niektórych drzew szpilkowych. Syntetycznie otrzymać go można następująco:

1. Z kwasu śluzowego, który przy ogrzewaniu (destylacji) ulega częściowemu rozkładowi z wydzieleniem CO_2 i H_2O, dając kwas pirośluzowy (furanokarboksylowy), który ogrzewany do 270°C traci cząsteczkę CO_2 przechodząc w furan:





2. Z furfurolu, przez katalityczną dekarbonylację w fazie parowej:



Furan w fazie parowej zmieszany z NH_3 i przepuszczany w temp. 450°C nad katalizatorem w postaci Al_2O_3 daje pirol. W podobnych warunkach zmieszany z siarkowodorem przekształca się w tiofen.

Czterowodorofuran

- stanowi bezbarwną ciecz o eterycznej woni i gorzkim smaku. Temp. wrz. 66°C, temp. krzepn. -65°C, d_{20} 0,887, n_D^{20} 1,407. Związek rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie, alkoholu, eterze.

Czterowodorofuran w obecności fluorku boru lub kompleksów złożonych z $FeCl_3$ i chlorku tionylu polimeryzuje z otwarciem pierścienia, dając, zależnie od warunków, polibutylenoglikol o różnym ciężarze cząsteczkowym.

Ogrzewanie czterowodorofuranu z chlorowodorem daje 1,4-dwuchlorobutan. Przepuszczanie czterowodorofuranu w temperaturze 270-300°C nad katalizatorami dehydratacyjnymi prowadzi do butadienu.

Czterowodorofuran otrzymać można następująco:

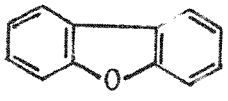
1. Z furanu, przez katalityczne uwodornienie w obecności katalizatora niklowego.

2. Z 1,4-butanodiolu (1,4-butylenoglikolu), przez częściową, katalityczną dehydratację. Pary 1,4-butanodiolu

przeprowadza się w temp. ok. 250°C nad kwaśnym pirofosforanem sodowym, osadzonym na porowatych nośnikach (np.na koksie). Wydajność czterowodorofuranu wynosi ok. 90% teorii. Ubocznie powstaje pewna ilość butadienu.

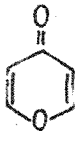
Czterowodorofuran jest ważnym rozpuszczalnikiem, zwłaszcza dla niektórych tworzyw sztucznych. Poza tym służy jako surowiec do otrzymywania butadieniu, kwasu adypinowego, sześciometylenodwuaminy, czterometylenodwuaminy (putrescyny) i in.

Tlenek dwufenylenowy



- syn.: dwubenzofuran - stanowi bezbarwną substancję o temp. topn. 87°C, temp.wrz.287-288°C. Związek otrzymać można z fenolu lub eteru dwufenylowego, przez destylację z tlenkiem ołowiu.

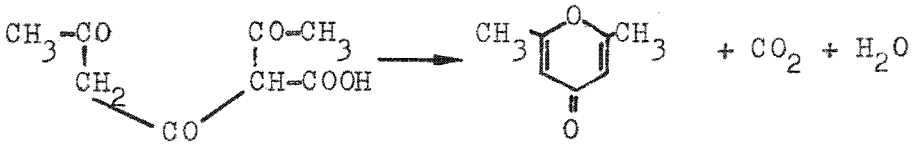
γ-Piron



- przedstawia bezbarwne, higroskopijne kryształy o temp. topn. 32,5°C, temp. wrz. 210-215°C, temp. wrz./$_{13}$ 97°C. Związek łatwo rozpuszcza się w wodzie, eterze, chloroformie, lodowatym kwasie octowym, bardzo trudno w zimnym dwusiarczku węgla.
Piron rozpuszcza się w roztworze KOH z żółtym zabarwieniem. Redukuje płyn Fehlinga. Przy ogrzewaniu pod ciśnieniem z amoniakiem w temp. 120-140°C daje 4-hydroksypirydynę.

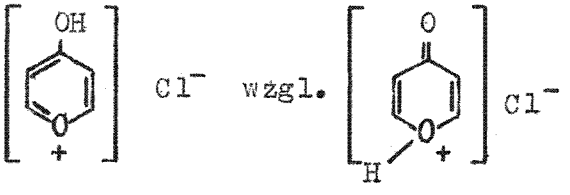
Piron otrzymany być może, np. z kwasu chelidonowego (2,6 pironodwukarboksylowego), przez destylację, w czasie której zachodzi dekarboksylacja tego kwasu.

Jedną z łatwiej dostępnych pochodnych γ-pironu jest 2,6-dwumetylopiron (temp. topn. 131°C, temp. wrz. 248°C), który otrzymać można np. z kwasu dehydrooctowego, przez ogrzewanie z kwasem solnym:



(Kwas dehydrooctowy otrzymuje się z acetylooctanu etylowego, przez ogrzewanie do wrzenia wobec $NaHCO_3$ lub z dwuketenu, pod katalitycznym działaniem fenolanu sodowego).

Pirony tworzą związki o charakterze soli, które noszą nazwę związków piryliowych lub piroksoniowych:

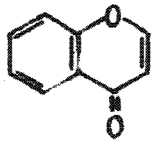


sole piryliowe

Z soli piryliowych pod wpływem NaOH powstają zasady piryliowe.

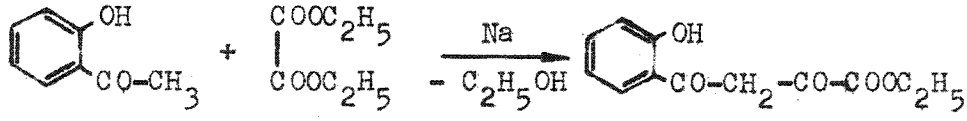
Od rodników piryliowych wywodzą się czerwone i niebieskie barwniki kwiatów i jagód, którym nadano nazwę antocyjanów. Związki te zbliżone są do żółtych barwników z grupy flawonów i flawanoli. Antocyjany mają budowę glukozydową. Przy ogrzewaniu z kwasami ulegają hydrolizie, dając cukier i antocyjanidy.

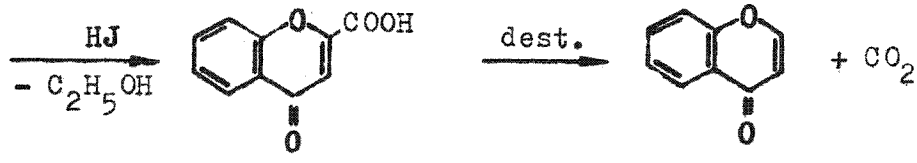
Chromon



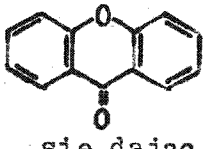
- syn.: benzopiron - przedstawia bezbarwną substancję o temp. topn. 59°C. Związek łatwo sublimuje. Rozpuszcza się dobrze w alkoholu i eterze.

Chromon otrzymać można np. wg metody Wittiga z o-hydroksyacetofenonu, przez kondensację w obecności metalicznego sodu ze szczawianem etylowym i następnie traktowanie produktu kondensacji kwasem jodowodorowym, pod wpływem którego następuje zamknięcie pierścienia z wytworzeniem kwasu chromonokarboksylowego. Kwas ten podczas destylacji ulega dekarboksylacji, dając chromon:



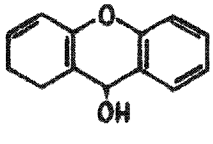


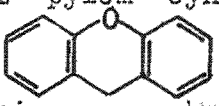
Ksanton



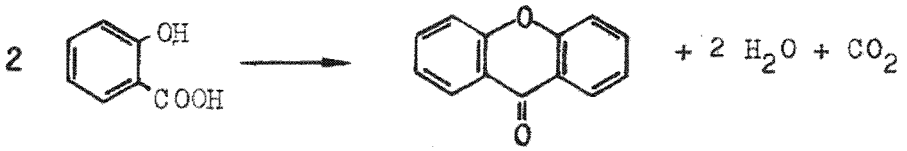
- syn.: dwubenzo-γ-piron - przedstawia bezbarwną substancję o temp. topn. 174°C.

Związek pod działaniem stopionego NaOH rozkłada się dając dwuhydroksybenzofenon. Przy redukcji cynkiem wobec NaOH daje ksantydrol

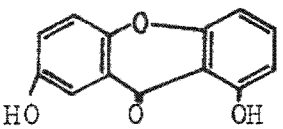


Ksanton destylowany z pyłem cynkowym przechodzi w ksanten 

Ksanton otrzymać można np. z kwasu salicylowego, przez ogrzewanie z bezwodnikiem octowym:

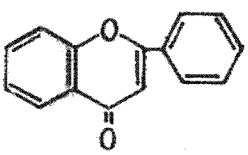


Hydroksylowe pochodne ksantonu stanowią żółte barwniki naturalne, występujące w niektórych roślinach, np. euksanton, zwany żółcienią indyjską



Euksanton otrzymać można syntetycznie przez kondensację kwasu hydrochinonokarboksylowego z rezorcyną, pod działaniem bezwodnika octowego.

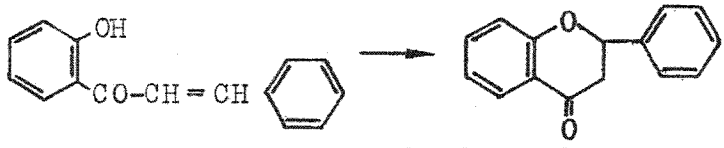
Flawon



- syn.: fenylochromon - krystalizuje w bezbarwnych igłach o temp. topn. 100°C, prawie nierozpuszczalnych w wodzie. Roztwór związku w stężonym kwasie siarkowym odznacza się fioletową fluorescencją. Przy ogrzewaniu z alkaliami flawon rozkłada się.

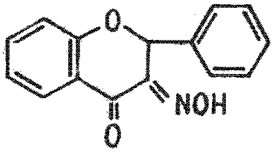
Flawon w stanie wolnym spotyka się w postaci mączystych nalotów i powłok na liściach, szypułkach kwiatowych i nasionach różnych odmian prymul.

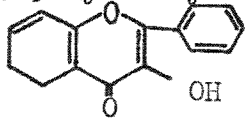
Flawon otrzymać można syntetycznie z o-hydroksybenzylidenoacetonu, przez ogrzewanie z rozcieńczonym, alkoholowym roztworem NaOH. Powstaje wówczas flawanon, czyli dwuwodoroflawon:



Dwuwodoroflawon przy ogrzewaniu z PCl_5 daje flawon. Przejście od flawanonu do flawonu jest też możliwe na drodze bromowania flawanonu i następnie odszczepienia cząsteczki HBr, działaniem alkoholowego roztworu NaOH.

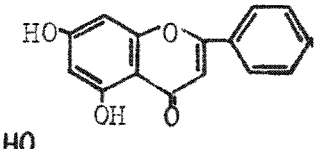
Flawanon pod wpływem azotynu amylowego daje izonitrozoflawanon, który przez gotowanie w rozcieńczonym HCl przeprowadzić można we flawanol, tj. 3-hydroksyflawon (temp. topn. 169°C)





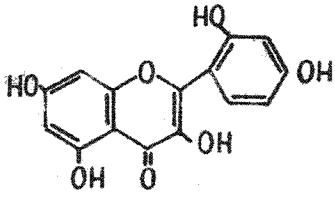
Związek ten ma cechy barwnika zaprawowego. Wobec octanu glinu barwi wełnę na kolor żółty.

Ogólnie hydroksyflawony i hydroksyflawanole stanowią liczne żółte barwniki roślinne. Należy tu np. występująca w pączkach topoli chryzyna



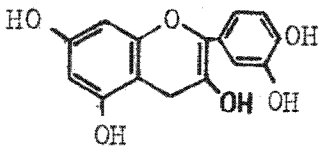
(temp.topn. 275°C)

moryna



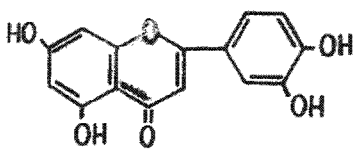
(temp. topn. 290°C),

kwercytyna (występująca w korze Quercus tinctoria, chmielu i in.)



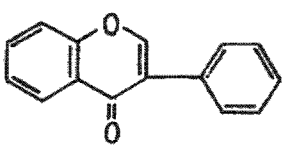
(temp. topn. 314°C)

luteolina - stanowiąca główny składnik rezedy farbiarskiej używanej już w starożytności (tzw. Wau)

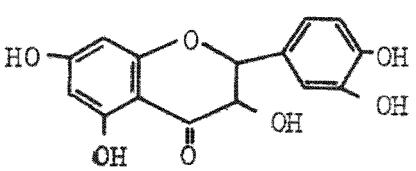


(temp. topn. 329°C)

Niektóre żółte barwniki naturalne wywodzą się z izoflawonu:



Do pochodnych flawonu zalicza się także niektóre związki, będące substancjami macierzystymi wielu garbników, jak np. epikatechina, wyodrębniona z Accacia catechu, stanowiącą pięciowodorotlenową pochodną flawanonu:



SKOROWIDZ

Absolutyzacja alkoholu 79, 80
Acetale 245, 306
Acetofenon 356
Aceton 321
Acetonochloroform 94
Akroleina 280
Aldehydoamoniak 248
Aldehydy 244
Aldol 286, 379
Aldozy 385
Alkohole 31
Alkoholiza 35
Allilowy alkohol 97
Alizaryna 208
Amigdalina 240
Aminoantrachinon 374
Aminowanie fenoli 148
Amylodekstryna 435
Amyloid 443
Amylopektyna 438
Amylowe alkohole 93
Amyloza 438
Anetol 154
Anizol 215,224
Anizydyna 226
Anol 152
Antocyjany 461
Antrachinon 372
Antragalol 210
Antrarufina 375
Anyżowy aldehyd 255
Apiol 154
Apionol 154
Asparaginowy kwas 429
Autooksydacja 27
Azofenina 365
Azotowy kwas 12

Bagassa 434
Bateria dyfuzyjna 416
Benzochinon 368
Benzoesowy aldehyd 296
Benzofenon 360
Benzoina 381
Benzylidenoaceton 359
Benzylowy alkohol 117
Betaina 428

Bisfenol A 200
Błękit abtracenowy 376
Błonnik 441
Błoto defekacyjne 420
Borneol 109
Brunat antracenowy 210
1,3-Butanodiol 124
1,4-Butanodiol 125
2,3-Butanodiol 126
1,4-Butinodiol 127
Butol 124
Butylowe alkohole 83
Butyron 317

Celuloza 441
Cenol 105
Cenon 341
Cerylowy alkohol 41
Cetylowy alkohol 41
Chawikol 152
Chinhydron 364
Chinit 130
Chinizaryna 375
Chinole 363
Chinony 362
Chitozamina 396
Chloral 278
Chloranil 369
Chlorany 11
Chlorek bornylu 109
Chlorek metylowy 56
Chlorek prenylu 102
Chloreks 223
Chlorohydryny gliceryny 133
Cholestan 114
Cholesterol 114
Cholesteron 114
Cholesteryna 114
Chroman 457
Chromen 457
Chromon 457, 462
Chromotropowy kwas 155
Chryzanina 375
Chryzyna 464
Cukrowy kwas 387
Cukry 384
Cukrzany 389, 411
Cukrzyca 422, 424
Cybeton 328
Cyjanohydryna 249, 311
Cykloheksanodiol 130
Cykloheksanol 105
Cykloheksanon 341
Cykloheksenylocykloheksanon 341
Cykloheksylocykloheksanon 341
Cyklopentanon 318
Cynamonowy aldehyd 255

Cytral 287
Cytronelal 289
Czterohydroksychinon 207
Czterowodorofuran 459

Defekacja 419, 420
Dehydrolinalol 104
Dehydrooctowy kwas 461
Dektroza 405
Dekstryny 439
Dian 200
Diastaza 70
Difen 161
Digitalina 242
Dimedon 348
Dioksalan 308
Dioksan 237
Dioksetan 456
Dioksiran 456
Dormiol 280
2,4-D 177
Dwuacetyl 316
Dwuchlorodwuetylowy eter 222, 223
Dwuchlorofenol 176
Dwuetylenowy glikol 123, 124
Dwufenochinon 198
4,4-Dwufenol 198
Dwufenylowy eter 161, 228
1,5-Dwuhydroksynaftalen 197
1,8-Dwuhydroksynaftalen 198
Dwuketen 333
Dwumetylocykloheksanodion 347
Dwumetyloglioksym 316
β,β-Dwunaftol 199
Dwunitrofenol 180
Dwupentaerytryt 142
Dwusacharydy 397
Dwusulfometan 268
Dwutian 232
Dysmutacja 252

Egzalton 318
Ekrazyt 184
ε-kwas 155
Epichlorohydryna gliceryny 133
Epimery 388
Erytryt 43
Estragol 154
Etanodiol 120
Etery 212
Etylenowy glikol 120
Etylowy alkohol 64
Etylowy eter 217
Eugenol 154, 216, 227
Euksanton 463

Fenetol 215
Fenol 156
Fenole 145
Fenyloetylowy alkohol 118
Fenylooctowy aldehyd 296
Fenylopropylowy alkohol 120
Fermentacja alkoholowa 66
Fiolet krystaliczny 29
F-kwas 155
Flawon 457, 463
Flawopurpuryna 208, 375
Floroglucyd 204
Floroglucyna 203
Formaldehyd 258
Formalina 258
Formina 134
Formoza 260
Foron 339
Fruktoza 403
Furan 457
Furfurol 292
Furil 293
Furoina 295

Galusowy kwas 203
Geranial 287
Geraniol 101
G-kwas 155
Gliceraty 133
Gliceroza 133
Glicerydy 132
Gliceryna 130
Glicyd 134
Glicerynowy kwas 133
Glicerynowy aldehyd 68
Glikogen 401
Glioksal 290
Glioksalina 256, 291
Glukonowy kwas 387
Glukoza 405
Glukozan 406
Glukozydy 238
Glutaminowy kwas 429
Gwajakol 154, 226

Heksanodiol 42
Heksanodion 317
Heksozy 394
Heksylowy alkohol 41
Heptylowy alkohol 41
Heterocykle tlenowe 456
Hiacyntyna 296
Hopkalit 15
Hydrazony 247
Hydroamidy 248
Hydrochinon 191
Hydrocynamonowy alkohol 120

p-Hydroksybenzoesowy aldehyd 301
m-Hydroksybenzoesowy aldehyd 302
p-Hydroksydwufenyl 161
Hydroksylowanie 23
Hydroksynaftoesowy kwas 196
Hypnal 280
Hypnon 359

Imidazol 291
Indykan 242
Inhibitory 27
Inozyt 44
Inulina 401
Inwersja 411
Izoetionowy kwas 76
Izoeugenol 216
Izoforon 344
Izopropylowy alkohol 82
Izooktanol 96
Izopropylokarbinol 88
Izopurpuryna 208

Jasmal 308
Jonon 346

Kadź zacierna 70
Kaloryzator 417
Kamfanowy kwas 350
Kamfol 109
Kamfora 349
Kamforonowy kwas 350
Kamforowy kwas 349
Karboksylaza 69
Karbolowy kwas 156
Karbonylki kobaltu 50
Karmel 409
Karwakrol 152
Keten 330
Ketoksymy 309, 310
Keton Michlera 29
Ketony 309
Ketozy 385
Kondensacja aldolowa 251,267
" Perkina 250
Koniferyna 240
Konwersja metanu 24
Koriandrol 103
Korozja karbonylkowa 60
Krajalnica Paschena 416
Kreolina 172
Kresival 172
Krezole 169
Kroceinowy kwas 155
Krokonowy kwas 320
Krotonowy aldehyd 285
Ksanthydrol 462

Ksanton 457, 462
Ksylenole 173
Kumaron 456
Kumaryna 192
Kumen 165, 166
Kwercytyna 465

Lakmoid 189
Laktoza 432
Laurylowy alkohol 41
Leucyna 429
Leukonowy kwas 319
Lewulinowy aldehyd 458
Lewuloza 403
Likareol 103
Linalol 103
Linoksyn 29
Lizol 172
L-kwas 155
Luteolina 465

Maltaza 72
Matka drożdżowa 72
Melas 72, 425, 428
Melisylowy alkohol 41
Menadion 366
Mentol 107
Merceryzacja 444
Merkaptale 246, 311
Meta-aldehyd octowy 277
Metachloral 279
Metoda Bertrama-Gildenmeistera 102
Metoda Bouveault-Blanca 34
" Carbid & Carbon 291
Metoda Claisena-Wislicenusa 316
Metoda Degussa 284
Metoda Dow Chemical Co. 160, 168
Metoda Friedel-Silva 137
Metoda Hoffmann-La Roche 336
" Kolbe 147
" kwasowa 52
" Meerweina-Pondorfa 245
" natronowa 450
" Olin-Mathieson 98
" Rashiga 164
" Redtenbachera 283
" Reimera 300
" Ritter-Kellnera 448
" Schmidlina 331
Metoda Shell Chemical Co. 138 284
Metoda siarczanowa 449
" siarczynowa 447
" sodowa 52
" solna 52
" Steffena 429

Metoda strontowa 430
" suspensyjna 52
" termiczna 52
" Thiemanna 103
Metoda Tiszczenki-Rudakowa 355
Metoda triadowa 52
" Twitschella 135
" Wackera 275
" Wiliamsona 213
" Wohla 390
Metylal 308
Metylenitan 260
Metyloetyloketon 329
Metyloheptenon 335
Metylononyloketon 317
Metylowy alkohol 54
Mezoksalowy kwas 320
Mieszanina Beckmanna 11
" chromowa 11
" Kilianiego 11
Mirystylowy alkohol 41
Mlekowy kwas 429
Monosacharydy 385
Monozy 384
Moryna 464
Mrówkowy aldehyd 258
Muskon 318
Mutarotacja 387
Nadmanganian potasu 10
Nadtlenek benzoilu 451
Nadtlenek III-rzęd. butylu 452
Nadtlenek etylidenu 218
1,4-Naftochinon 371
Naftole 194, 195
Neral 289
Nerolina 154, 230
Neville-Wintera kwas 155
1-Nitroantrachinon 373
Nonylowy alkohol 41

Octowy aldehyd 267
Odciek zielony 425
Odczynnik Schweizera 443
Oksan 457
Oksepin 457
Oksetan 456
Oksiran 456
Oksol 456
Oksolan 456
Oksoniowe związki 213
Okso-proces 50
Oksymy 247
Oksyn 457
Oksyny 29
Oksytian 232
Oktanodion 317

Oktylowy alkohol 41
Orcyna 153
Osazon 390
Oson 390, 391

Para-aldehyd octowy 276
Para-formaldehyd 259
Parnik Henzego 70
PCF 178
Pektyny 401
Pentaerytryt 142
Pentozy 393
Pentryt 142
Peri-kwas 198
Pięcioacetyloglukoza 407
Pięciochlorofenol 178
Pikrynowy kwas 181
Pinakolina 313
Pinakon 312
Piperonal 255
Piran 457
Pirogalol 202
Pirogalusowy kwas 202
Pirogronowy aldehyd 68
Pirogronowy kwas 69
Pirokatechina 185
Pirol 130
Piron 460
Pirośluzowy kwas 293
Płowienie barwników 29
Płuczka Pustyńskiego 415
Podchloryny 11
Polarymetr 387
Poliakroleina 281
Polienale 285
Poliglioksal 290
Polioksymetylen 259
Poliporowy kwas 366
Polisacharydy 396
Półacetale 246
Prasy wysłodkowe 419
Prooksydatory 27
Propanodiol 42
Propargilowy alkohol 99
Propion 317
Propylowy alkohol 81
Próba jodoformowa 66
" Messingera 329
" Sulkowskiego 116
Próżniowary 422
Przegrupowanie Beckmanna 310
Przegrupowanie pinakolinowe 312
Przeszkody steryczne 310
Purpuroksantyna 375
Purpuryna 208, 375

Rafinoza 399

Reakcja alkinolowa 98
Reakcja Bucherera 149
Reakcja Cannizzaro 69, 143, 252
Reakcja Dielsa-Aldera 281
Reakcja Friedel-Craftsa 357, 360, 377
Reakcja Gattermanna-Kocha 299
Reakcja Kuczerowa 271
Reakcja Liebermanna 148
Reakcja Perkina 250
Reakcja Reimera 147
Reakcja Schotten-Baumana 146
Reakcja Zagotowania 150
Rendement 426
Repellent 228
Rezolcylowy kwas 190
Rezorcyna 188
Rezorufina 189
R-kwas 155
Rodizonowy kwas 207
Roszenie 446
Ruberytrynowy kwas 242
Rufigalusowy kwas 376

Sacharoza 409
Sacharydy 384
Safrol 154, 216
Saligenina 157
Salicylowy aldehyd 300
Salicyna 240
Samoutlenianie 27
Saturacja 420
Schäffera kwas 155
Schölkopfa kwas 155
Siarkowy eter 76, 217
Sinigryna 241
Skrobia 434
Sok gęsty 422
Słód 70
Sorbit 143
Sorboza 404
Spalanie 14
Spławiaki 415
Stachioza 399
Styfninowy kwas 189
Suszki 30
Sykatywy 30
"Synol"-proces 47
"Syntol"-proces 58
Sześciochlorocykloheksanotrion 205
Sześciohydroksybenzen 206
Sześciohydroksydwufenyl 202
Sześciometylolobenzen 129

Tartronowy kwas 133
Teoria hydroksylowa spalania 16

Teoria nadtlenkowa spalania 17
Teoria Neuberga fermentacji 68
Teoria mechanizmów łańcuchowych 18
Tereftalowy aldehyd 256
Terpin 113
Terpineol 111
Tlenek dwufenylenowy 456, 460
Tlenek etylenu 230
Tlenek mezytylu 337
Tlenek propylenu 236
Tłuszczopoty 115
Transestryfikacja 35
Trioksan 260
Trójetylenowy glikol 123
Trójmetylobursztynowy kwas 350
Trójmetylopirazolina 337
Trójnitrofenol 177
Trójsacharydy 399
Tymol 174
Tyrozyna 429

Ulep 428
Undecylowy alkohol 41
Urotropina 260
Utlenianie 9

Waleron 317
Waliny rozkład 89
Wanilina 303
Wapno szare 322
Węglowodany 384
Weratrol 154, 186, 216
Werbaskoza 399
Wielocukry 396
Winylocykloheksenodial 285
Winylowo-metylowy eter 270
Woda utleniona 12
Wodoronadtlenek kumenu 453
Wodzian chloralu 279
" terpinu 112
Wysłodki 419
Wywar ziemniaczany 72, 74

Zabiał 427
Zacier 70
Zasady Schiffa 249
Zymaza 69

Yara-yara 230

Żółcień benzoinowa 382
" indyjska 463

LITERATURA

B. BOBRAŃSKI: Preparatyka organicznych środków leczniczych PZWL Warszawa 1953.

J.D. CRAM, G.S. HAMMOND: Chemia organiczna, tłum. z ang. WNT, W-wa 1963.

B.N. DOŁGOW: Kataliza w chemii organicznej, tłum. z ros. W-wa 1953.

R.C. ELDERFIELD: Heterocyclic compounds, N.Y. 1950.

FIAT Final Rep. 1000 "The OXO - process".

R.C. FUSON: Reakcje związków organicznych,tłum.z ang. WNT, W-wa 1966.

L. GATTERMANN, H. WIELAND: Preparatyka chemiczna organiczna, tłum. z niem. Kraków 1949.

P.W. GOŁOWIN: Technologia cukrownictwa,tłum. z ros. PWT 1952.

P.H. GROGGINS: Procesy jednostkowe w syntezie organicznej, tłum. z ang. PWN 1961.

A. HOLLEMAN, T. RICHTER: Chemia organiczna,tłum.z niem.PWN W-wa 1952.

J.J. JAKIELSON: Technologia podstawowych syntez organicznych tłum. z ros. PWT 1960.

Z. JERZMANOWSKA: Preparatyka organicznych związków chemicznych PZWL W-wa 1953.

P. KARRER: Chemia organiczna tłum. z niem. PWT, W-wa 1953-1955.

KIRK-OTHMER: Encyclopedia of chemical technology N.Y.1948-1952.

J. KOWALSKI: Uwodornienie tlenku węgla - synteza węglowodorów i alkoholi PWT, W-wa 1957.

H. OHLE: Die chemie der Monosacharide und Glycoside München 1931.

St. OPOLSKI: Chemia organiczna W-wa 1924-1925.

H. OST: Technologia chemiczna t. II. tłum. z niem. W-wa 1924.

W.W. PIGMAN, M.L. WOLFROM: Advances in carbohydrate chemistry N.Y. 1945.

E. PŁAŻEK: Chemia organiczna Wrocław 1956.

N. PRIANISZNIKOW: Preparatyka chemiczna organiczna tłum. z ros. W-wa 1953.

W. THEILHEIMER: Synthetische Methoden der organischen Chemie, Bazylea 1945-1949.

ULLMANN: Enzyklopädie der technischen Chemie II wyd. 1952-1965.

A. VOGEL: A text book of practical organic chemistry 1948.

A. WAGNER: Die Aldehyde, Wien 1929.

N.N. WOROŻCOW: Podstawy syntezy półproduktów i barwników tłum. z ros. PWT 1954.

PRACA ZBIOROWA: Podstawy technologii syntezy petrochemicznej, tłum. z ros., WNT, W-wa 1966.

PRACA ZBIOROWA: Preparatyka organiczna PWT, W-wa 1954.

PRACA ZBIOROWA: Słownik towaroznawczy PWG,W-wa 1953-1960.

PRACA ZBIOROWA: Technologia chemiczna organiczna PWN,W-wa 1957-1958.

ZESTAWIENIE WYDAWNICTW UNIWERSYTETU ŚLĄSKIEGO
(1968—1970)

„Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego"

1. Prace językoznawcze I. Katowice 1969, ss. 139, cena zł 13,50.
2. Prace matematyczne I. Katowice 1969, ss. 108, cena zł 11,—.
3. Prace historycznoliterackie I. Katowice 1969, ss. 266, cena zł 18.00.
4. Prace Wydziału Wychowania Technicznego I. Katowice 1969, ss. 96, cena zł 6,50.
5. Prace prawnicze I. Katowice 1969, ss. 342, cena zł 20,—.
6. Prace historyczne I. Katowice 1970, ss. 207 (w druku).
7. BOLECHOWSKA MARIA: Znajomość i stosowanie metod nauczania. Katowice 1970, ss. 228, cena zł 13,— (Prace Nauk. UŚ nr 7).

Rocznik Uniwersytecki

1. Inauguracja I roku akademickiego Uniwersytetu Śląskego w Katowicach. Katowice 1969, ss. 44 + 16 ilustr., cena zł 12,—.

Studia i rozprawy

1. RADZISZEWSKA JULIA: Studia z dziejów ustroju Spisza. Katowice 1969, ss. 188, cena zł 15,50.
2. MOROŃ JERZY WOJCIECH: Zjawiska dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego w żelazie alfa zawierającym węgiel i azot w postaci roztworu stałego. Katowice 1969, ss. 151, cena zł 12,—.

Wydawnictwa skryptowe

1. SPIS LEKTUR dla studentów filologii polskiej. Wydanie drugie zmienione. Katowice 1968, ss. 217, cena zł 13,—.
2. JAROSZ ADAM: Katalog wydawnictw Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Katowicach 1956—1968. Katowice 1968, ss. 127, cena zł 7,—.
3. PIETER JÓZEF: Wstęp do nauki o osobowości. Cz. I i II. Katowice 1969, ss. 640, cena zł 30,—.
4. PĘCIAK JAN: Zbiór zadań z podstaw elektrotechniki. Część III. Katowice 1969, ss. 186, cena zł 14,50.
5. SOŚNIAK MIECZYSŁAW: Prawo przewozu lądowego. Katowice 1969, ss. 174, cena zł 8,—.
6. TOKARZEWSKI LUDOMIR: Chemia i technologia tworzyw sztucznych oraz półproduktów do ich syntezy. Katowice 1969, ss. 460, cena zł 33,—.
7. AGOPSZOWICZ ANTONI: System prawny górnictwa w zarysie. Katowice 1969, ss. 292, druk., cena zł 21,—.
8. KUCHARZEWSKI MIECZYSŁAW: Elementy teorii obiektów geometrycznych. Katowice 1969, ss. 170, cena zł 11,75.
9. SZYMICZEK KAZIMIERZ, WAKULICZ ANTONI: Wstęp do algebry wyższej cz. II. Katowice 1969, ss. 237, cena zł 13,—.
10. PANCZAKIEWICZ MARIAN: Logika matematyczna. Katowice 1970, ss. 269, cena zł 18,25.
11. LABORATORIUM ELEKTRONIKI STOSOWANEJ. Pod red. S. Malzachera. Katowice 1970, ss. 283, cena zł 17,—.
12. ZIMNY ZYGMUNT: Metody statystyczne dla psychologów i pedagogów. Temat I: Metody statystyczne a metody badań empirycznych. Katowice 1970, ss. 36, cena zł 2,—.
13. MATERIAŁY DO STUDIOWANIA EKONOMII POLITYCZNEJ KAPITALIZMU pod red. Mieczysława Syrka. Katowice 1970, ss. 507, cena zł 22,—.

Informacja o sprzedaży wydawnictw

Pragnący nabyć wydawnictwa zamieszczone w niniejszym zestawieniu zechcą się zwracać do Księgarni Naukowej Nr 4 „Dom Książki", w Katowicach, ul. Warszawska 11 lub do Ośrodka Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN, Warszawa, Pałac Kultury i Nauki, Dział Wydawnictw Krajowych albo też wprost do Działu Wydawnictw Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, ul. Bankowa 12, tel. 362-33.